

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y FLUIDOS



**CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE
UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO DMFC Y
COMPARACIÓN CON UN MODELO 1D+1D**

Proyecto Fin de Carrera

Cástor González Gil

Leganés, Julio 2014

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TÉRMICA Y FLUIDOS

**CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE
UNA PILA DE COMBUSTIBLE TIPO DMFC Y
COMPARACIÓN CON UN MODELO 1D+1D**

Ingeniería Industrial Superior, Tecnologías Energéticas

Autor

Cástor González Gil

Director

Juan Sánchez Monreal

Leganés, Julio 2014

Agradecimientos

A mi tutor Juan Sánchez Monreal por la paciencia que ha tenido durante todas las etapas del proyecto, por todos los conocimientos que me ha enseñado (y repetido reiteradas veces) y por despertarme el gusanillo por la programación.

A Marcos Vera Coello, por haberme dado la oportunidad de poder realizar este proyecto experimental y por su disponibilidad en cualquier momento para resolver cualquier duda.

A los técnicos del laboratorio por su encantadora actitud y su predisposición en echar una mano para cualquier cosa y alegrar los días nublados acompañados de una buena radio analógica.

A mi madre y a mi padre por la capacidad de transmitirme calma y armonía en esos momentos de estrés donde a las defensas les da por desaparecer y atacarte en forma de 40°C de fiebre, por haberme dado la posibilidad de llegar hasta aquí a 600 km de distancia, por la superpaciencia, comprensión y cariño, estando siempre a mi lado.

A mi hermana, a Xavi y a la pequeña Paulita, por haberme dado tantas alegrías desde su formación a la creación de la miniLola, por todo el apoyo que han brindado en todas las etapas de mi carrera.

A toda la familia, que desde la sombra, han iluminado el camino que llega a su fin.

A mi gente, los de Madrid, los de Tarragona, los de Vilnius, los del pueblo. Todos ellos juntos han conseguido en este largo periodo definir un futuro término que aparecerá en la RAE, la Castorada. Sin ellos, como sujeto, verbo y predicado ahora mismo no estaría escribiendo esto.

Y a mi música, que desde los 15 años que empecé a crearte, has conseguido de mi abrir un nuevo camino de concentración e impedir que decaiga la creatividad de ese joven que intento comprenderte desde la perspectiva que menos te esperabas.

Resumen

La situación energética actual se basa en un modelo que, en cuanto a recursos, es insostenible. Es por esto que surgen necesidades de buscar nuevos métodos para la obtención de energía.

Las pilas de combustible surgieron por primera vez hace muchas décadas, y con el potencial tecnológico que se dispone hoy en día, han evolucionado notablemente.

Actualmente se están trabajando diferentes tipos de pilas, y en el presente Proyecto de Fin de Carrera se va a estudiar el modelo de pila de combustible de metanol directo (DMFC).

Se trata de un proyecto experimental donde se han realizado numerosos experimentos para tratar de caracterizar el comportamiento de una pila de combustible de metanol directo disponible en el laboratorio. Se han variado diferentes parámetros manteniendo otros constantes para intentar ver el comportamiento de ésta en dichas situaciones. El estudio paramétrico realizado, ha permitido obtener ciertas conclusiones partiendo de una base teórica.

La segunda parte ha consistido en una comparativa de todos los resultados hallados en las pruebas experimentales. Para ello se ha utilizado un modelo 1D+1D simplificado de otro Proyecto de Fin de Carrera. Se han comparado los resultados obtenidos con los resultados de los experimentos. De esta forma se consigue ver una aproximación teórica bastante real a cómo es el comportamiento de la pila del laboratorio del Departamento de Térmica y Fluidos.

Este Proyecto de Fin de Carrera se engloba en el marco del proyecto de investigación ENE 2011-24574 del plan en el que están actualmente trabajando dos profesores titulares y dos estudiantes de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid.

Índice General

<i>Agradecimientos</i>	<i>I</i>
<i>Resumen</i>	<i>III</i>
<i>Introducción</i>	1
1.1 Historia de las pilas de combustible	1
1.2 Descripción y principio básico de funcionamiento	2
1.3 Ventajas y desventajas de las pilas de combustible.....	6
1.4 Tipos de pila de combustible	9
1.5 Energía, potencia, densidad de energía y densidad de potencia	11
1.6 Rendimiento de una pila de combustible.....	12
1.7 El combustible, metanol	15
1.8 Técnicas de caracterización	16
1.9 Modelado	16
1.10 Objetivos del proyecto.....	17
<i>Instalación experimental</i>	19
2.1 Pila de combustible.....	19
2.1.1 Membrana	19
2.1.2 Catalizadores.....	21
2.1.3 Capas difusoras (GDL).....	22
2.1.4 Placas Bipolares.....	23
2.1.5 Gaskets.....	24
2.1.6 Platos térmicos.....	24
2.1.7 Apilamiento y diseño.....	25
2.2 Sistemas Auxiliares	26
2.2.1 Estación de control	26
2.2.2 Bomba peristáltica	31
2.2.3 Gas inerte y toma de aire	31
2.2.4 Tanque de suministro.....	32
2.3 Tratamiento previo.....	32
2.4 Software.....	33
<i>Curvas de polarización</i>	37
3.1 Descripción de las curvas de polarización.....	37
3.2 Experimentos realizados	39

3.3	Influencia de los parámetros en las DMFC's	41
3.3.1	Influencia de la variación de temperatura.....	42
3.3.2	Influencia de la variación de la concentración	44
3.3.3	Influencia de la variación del caudal	48
3.3.4	Influencia de la variación de la humedad relativa en el cátodo.....	50
	<i>Comparativa de los resultados experimentales con el modelo 1D+1D.....</i>	53
4.1	Descripción de la modelización.....	53
4.2	Análisis comparativo de resultados	54
4.2.1	Influencia de la temperatura entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos.....	55
4.2.2	Influencia de la concentración entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos.....	57
4.2.3	Influencia del caudal de combustible entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos	60
	<i>Conclusiones y trabajos futuros.....</i>	65
	<i>A. Ensayos para hallar las curvas de polarización</i>	67
	<i>B. Ensayos utilizados para la comparativa.....</i>	73
	<i>Bibliografía</i>	85

Introducción

Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma directamente energía química en energía eléctrica. Se puede asemejar a una caja negra que produce energía eléctrica a partir de un combustible, de tal forma, que la energía eléctrica producida será proporcional a la cantidad de combustible que se disponga. Genera la misma corriente que una batería, pero necesita alimentación de combustible. Dependiendo de la capacidad de la pila y potencia eléctrica demandada, se puede variar ésta dentro de un rango y a su vez establecer una continuidad en la alimentación.

Una gran diferencia que se aprecia en esta forma de producir energía en comparación con los motores térmicos (los más usados en producción de energía actualmente), es que aquí la conversión energética es directa. No se necesita de un paso intermedio de liberación de calor (energía térmica) que produzca un movimiento (energía mecánica) y finalmente se produzca electricidad (energía eléctrica). Por lo tanto, a priori, un factor que hará pensar en un aumento de rendimiento es la omisión de rendimiento mecánico como ocurre en los motores térmicos, debido a las pérdidas por rozamientos de partes móviles. Por tanto, se puede decir que un sistema de pila de combustible es un sistema estático.

1.1 Historia de las pilas de combustible

Alrededor del año 1838 se conoce la existencia de experimentos que afirmaban la posibilidad de establecer una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un medio adecuado y utilizando determinados elementos catalizadores. Pero la idea original fue del inglés Sir William Robert Grove, abogado y profesor de física, quien publicó en 1839 un documento en el que se describía una pila de combustible formada por un conjunto de pares de electrodos de platino, sumergidos en ácido. En su experimento, Grove descubrió que se producía una débil corriente eléctrica entre los electrodos de la pila. Era ni más ni menos que el proceso inverso a la electrolisis que su compatriota Carlisle había empleado, tiempo atrás, para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante una corriente eléctrica. Grove bautizó a su invento como

“Pila de Gas”, aunque algún tiempo mas tarde fue denominado “Pila de Combustible” (Fuel Cell, en inglés). Era precisamente en esta época cuando científicos de todo el mundo estaban intentando descubrir y entender los misterios de la electricidad, para lo cual el descubrimiento de Grove podría haber supuesto un avance sin precedentes en el campo de la generación de potencia. En esos momentos se estaban comenzando a desarrollar descubrimientos tales como la lámpara incandescente, de Edison, la telegrafía sin hilos y los primeros motores eléctricos. Y sin embargo, fue la dinamo inventada por Werner Siemens la que se consideró como el único medio para obtener energía eléctrica de manera barata y fiable allí donde se necesitara. Pero fue Nernst el que dedujo la ley termodinámica que rige el principio de funcionamiento de las pilas de combustible; y fue, además, el primero en construir un modelo real de pila de óxidos sólidos y cerámica. De este modo y debido fundamentalmente a la dificultad de obtener electrodos fiables, baratos y con buenas prestaciones, la pila de combustible cayó en el olvido. Por otro lado, comenzaron a desarrollarse con gran rapidez dispositivos generadores de potencia tales como máquinas de vapor y motores de combustión interna, los cuales eran baratos de fabricar y fiables; además, hacia 1860 se logró almacenar la energía eléctrica en acumuladores de plomo, las cuales eran más que suficientes para cubrir las necesidades de electricidad en aquella época.

Sin embargo, y a pesar de los numerosos intentos de impulsar la nueva tecnología de pilas de combustible, los técnicos se decantaron por explotar la posibilidad de obtener potencia a partir de la energía química almacenada en los combustibles mediante máquinas de combustión, que tenían un rendimiento mucho menor que el descubrimiento de Grove. Conociendo la diferencia de rendimiento entre ambas tecnologías, así como la tremenda contaminación ambiental que producen las máquinas térmicas, resulta chocante que se escogiera la tecnología térmica en lugar de la electroquímica. Bockris y Reddy explican este fenómeno basándose fundamentalmente en la mentalidad de la época del descubrimiento de Grove.

1.2 Descripción y principio básico de funcionamiento

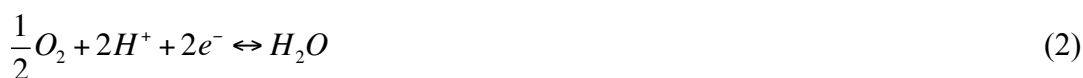
La corriente eléctrica es producida debida al desplazamiento de cargas eléctricas a través de un material por unidad de tiempo, es decir, por la circulación de electrones.

Otro concepto por aclarar es que la energía química se produce con la formación de enlaces, que por lo contrario, absorbida cuando estos se rompen. Entonces, basándose por ejemplo en la molécula de Hidrógeno, ésta consta de 2 electrones y 2 protones. El objetivo perseguido con la pila de combustible consistirá en separar dichos electrones y protones para producir la corriente eléctrica. Una pila de combustible estará compuesta de tantas celdas como potencia sea requerida para su aplicación. Cada celda dispondrá de un ánodo (polo +) y un cátodo (polo -) que estarán separados por una membrana, que hará las veces de un electrolito. Entonces a través de este circuito, lo que se forzará es en hacer pasar los electrones por una vía distinta a la de los protones. Entonces la reacción básica que se producirá cuando se inyecte el Hidrógeno y entre en contacto con el ánodo será:



Es decir, nada más entrar en contacto con el ánodo se han separado los protones y los electrones, de tal manera que los protones atraviesan la membrana intermedia y los electrones son dirigidos por un conductor que conecta externamente ánodo-cátodo, sin entrar en contacto con la membrana. Esto es lo que produce la corriente eléctrica.

A su misma vez, se introducirá aire en la base del cátodo, reduciendo a oxígeno en éste ejemplo, sin tener en cuenta los demás componentes del aire. Entonces la reacción de equilibrio que se producirá será:



Con esta reacción, se puede ver que el oxígeno se divide en 2 átomos en el cátodo. Debido a la disociación, se produce una recombinación de protones, electrones y átomos de oxígeno, produciendo agua como producto.

Para el caso que se va a estudiar en este proyecto, la pila de combustible de metanol directo, la reacción electroquímica que se produce es la siguiente:



La reacción (3) tiene lugar en el ánodo, donde se liberan electrones y átomos de hidrógeno cargados positivamente, donde se puede ver que por cada mol de metanol se generan 6 moles de electrones. Por lo contrario, estos que se liberan, se absorben en el cátodo como aparece en la reacción (4). Y por último, combinando sendas reacciones se obtiene la reacción (5), que es la reacción global.

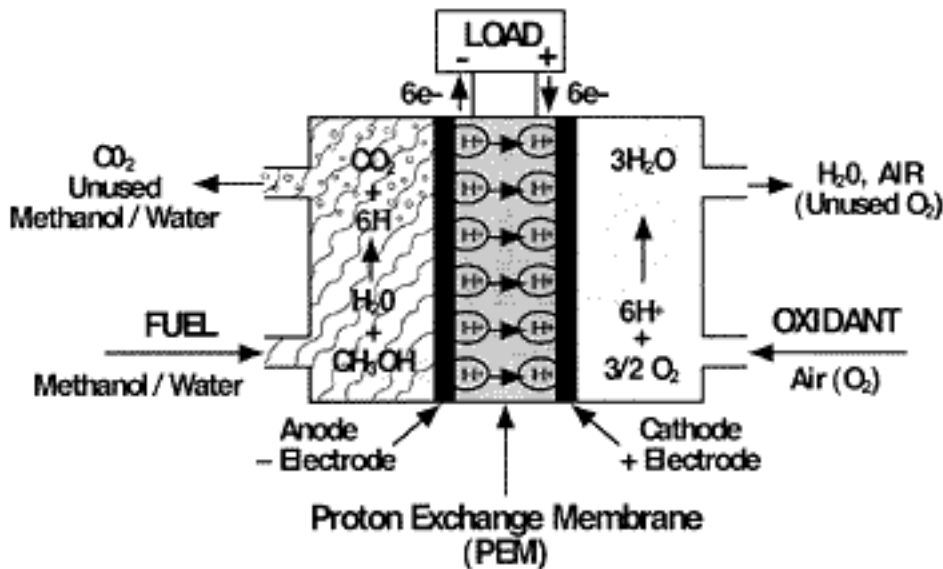


Figura 1.1: Representación gráfica de una DMFC. [20]

En éste proyecto, el análisis está basado en una pila DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) como la mostrada en la figura 1.1. Se pueden distinguir diferentes partes de la célula. En primer lugar, la MEA (Membrane Electrode Assembly), que contiene la membrana, los catalizadores y las capas porosas; es donde se produce la reacción electroquímica. Los gaskets, que son juntas selladoras y los platos bipolares que se encargan de conducir a través de sus canales el combustible. Éstas son partes imprescindibles para el funcionamiento. También se usan platos térmicos, que según la aplicación en la que se trabaje, se prescindirá de ellos.

Un efecto de la reacción es el calor que se produce. Más adelante se verá la forma de aprovechar dicho calor y/o sus posibles aplicaciones.

A continuación se explicará de una manera más detallada los diferentes pasos que ocurren en una pila de combustible:

1) Transporte de los reactivos.

Es necesario alimentar continuamente de combustible para que produzca electricidad a una demanda que pueda ser continua o variable. Cuando la pila opera a corrientes muy elevadas, la demanda de reactantes se vuelve muy exigente. Si estos no son suministrados lo suficientemente rápido, aparece un fenómeno en el cual el dispositivo “padece hambre”. Por lo que suministrar los reactantes es mucho más eficiente utilizando platos bipolares con serpentines que distribuyen el combustible a los electrodos. Las capas catalíticas son las encargadas de la difusión de combustible durante este proceso. El tamaño, forma y modelo de los serpentines influirá considerablemente, así como su material. Todo esto estará reflejado en el transporte de masa, la difusión y la mecánica de fluidos del sistema.

2) Reacción electroquímica.

Una vez ya han sido liberados los reactantes, se lleva a cabo la reacción. La corriente generada es directamente proporcional a la velocidad a la que sucede la reacción, por lo que cuanto más rápidas sean reacciones, se obtendrán corrientes más elevadas. Como se comentó anteriormente este proceso ocurre en la MEA. Los catalizadores se usan para acelerar este tipo de reacciones y aumentar su eficiencia. El rendimiento de la pila depende fuertemente del catalizador y de las zonas de reacción elegidas. Por lo que de esta forma se puede ver que una de las limitaciones en cuanto a rendimiento de las pilas será la cinética electroquímica.

3) Conducción de iones y electrones.

La reacción electroquímica que se ha producido en el paso anterior, produce o consume iones y electrones. Los iones producidos en un electrodo serán consumidos en el otro electrodo, y de la misma forma para los electrones. El transporte de iones es más complejo, pues son más largos y tienen más masa. El proceso de transferencia se realiza a través de un cable para los electrones, (donde se aprovecha el flujo de electrones para generar corriente eléctrica) y a través de un electrolito para los iones. En su defecto, éste es más ineficiente, debido a unas pérdidas óhmicas. Por esto se suelen emplear membranas electrolíticas muy finas que favorezcan el transporte.

4) Retirada del producto.

A parte de obtener electricidad, se aprecia que tras la reacción, se generan los productos. En el caso de nuestro combustible, se genera H_2O , CO_2 , y CH_3OH que no ha reaccionado, siendo estas las especies mayoritarias que aparecen en los productos. Estos productos tienen que ser retirados de la pila de combustible, pues se pueden acumular en ella y, eventualmente, podrían estrangular la pila convirtiendo el combustible entrante en un combustible nuevo degradado y por defecto, los productos diferentes. No obstante, a este problema no se le suele dar mucha importancia. En las pilas DMFC los productos son extraídos por los serpentines de las placas bipolares. En algunas pilas, se suele hacer una purga con agua para barrer productos.

1.3 Ventajas y desventajas de las pilas de combustible

Ventajas:

- Se trata de un sistema mucho más eficiente en términos energéticos, debido a que es un sistema estático, que no implicando partes móviles (por lo cual es muy silencioso en comparación con otros medios de producción energética), hace que su rendimiento mecánico sea unitario.

- Partículas contaminantes no deseadas debido al proceso de reacción son muy reducidas. No producen NO_x , SO_x . Con la nueva normativa que se quiere cumplir en el marco europeo de contaminación (existen normativas europeas sobre emisiones contaminantes denominadas norma EURO y expresadas como "EU1" que han ido evolucionado hasta la "EU6"[18]), se supone que un vehículo de combustión interna contamina:

$$95 \frac{g \text{CO}_2}{\text{km}} \times 10.000 \frac{\text{km}}{\text{año}} \times 10 \text{ años} = 9.500.000 \text{ g CO}_2 = 9.500 \text{ Kg CO}_2.$$

Si suponiendo, desde el año 2000 hay 22.076.667 vehículos matriculados, todos de combustión de hidrocarburos:

$$\begin{aligned} 22.076.667 \text{ vehículos} \times 9500 \frac{\text{kg CO}_2}{\text{vehículo}} &= 2,09 \cdot 10^{11} \text{ kg CO}_2 \\ &= 2,09 \cdot 10^8 \text{ Tn CO}_2 \end{aligned}$$

Si España compró 159 millones de toneladas de CO_2 por 770 millones de euros, se deduce que:

$$\text{Precio 1 Tn CO}_2 = \frac{770 \cdot 10^6 \text{ Euros}}{159 \cdot 10^9 \text{ Kg CO}_2} = 0,0048 \frac{\text{Euros}}{\text{Kg CO}_2}$$

Entonces, en el conjunto de España, se puede estimar que aproximadamente:

$$2,09 \cdot 10^{11} \text{ Kg CO}_2 \times 0,048 \frac{\text{Euros}}{\text{Kg CO}_2} = 1,012 \cdot 10^9 \text{ Euros}$$

Es decir, que a priori, se obtiene una cifra sólo del impacto económico teniendo en cuenta que los datos usados son para previsiones de emisiones que aún no se están cumpliendo, es decir, el número es orientativo a la baja. Por lo tanto, queda demostrado que el impacto ambiental ligado al impacto económico que ofrece ésta tecnología, es a priori, una alternativa viable.

Faltaría poder hacer una estimación del coste real (proporcional a las prestaciones ofrecidas) de la producción a gran escala de pilas de combustible, ya que por ejemplo, las capas catalíticas son muy caras y probablemente en su conjunto no sean rentables.

- El proceso de ampliación de potencia es sencillo en función del espacio que se disponga y no está limitado por el cálculo y diseño de los materiales, sino por el usuario de la aplicación (p. e. un motor eléctrico sobredimensionado, inicialmente utilizando 100kw, con una capacidad máxima admisible de 150kw,

sería fácil aumentar hasta esos 150kw si se deseara y hubiere espacio para implantar más celdas). [1]

- Disponen de una densidad de potencia sustancialmente mayor que las baterías, lo cual admite una mayor potencia en un mismo espacio.
- La alimentación, en este caso es mucho más rápida, pues se inyectaría más combustible, mientras que en una batería el tiempo de recarga es fijo, continuo y para un uso determinado.
- Bajas temperaturas de operación (en las DMFC).
- Deslocalización: pueden situarse muy cerca de la zona de consumo, por lo que las pérdidas por transporte en la red eléctrica también se disminuyen.
- Cogeneración: con el agua caliente y el vapor residual se podría aprovechar para aumentar el rendimiento global del sistema.

Desventajas:

- Un coste por celda muy elevado (los catalizadores que emplean son muy costosos), cosa que hace que sea malo competitivamente respecto otras fuentes en relación dinero-potencia entrega.
- Carencia de un periodo sólido de prueba a efectos de estimar la vida útil del sistema.
- La obtención del combustible y almacenamiento está muy poco desarrollado. En el caso del hidrógeno, tiene que ser suministrado a una presión muy elevada, y se está trabajando en la forma de reforzar las vasijas de almacenamiento. Un accidente de un vehículo que tuviera una fuga o colisión causaría una explosión del calibre de un impacto de misil debido a la fuerte expansión que produciría el Hidrógeno.

- Baja densidad energética en base volumétrica.
- Para producir el combustible que utiliza la pila de combustible es necesario consumir energía, lo cual debe tenerse en cuenta a efectos prácticos para analizar la rentabilidad global.

1.4 Tipos de pila de combustible

1. PEMFC: Polymer electrolyte membrane fuel cell.

Esta pila utiliza como electrolito una delgada membrana polimérica, como un plástico. Los protones son los portadores de cargas iónicas en la membrana. Trabajan a temperaturas bajas y tienen una alta densidad de potencia.

En el presente proyecto se trabaja con un subtipo de PEMFC, denominada DMFC. Estas pilas funcionan directamente con metanol y han generado un enorme interés en aplicaciones portátiles. El hecho de disponer de un depósito que contenga un combustible líquido, similar al de los vehículos autopropulsados, ofrece la posibilidad de rellenarlo cada vez que sea necesario. Además, es un sistema más seguro que un depósito lleno de hidrógeno para usar como combustible, ya que el metanol no es tan volátil como éste último. Por otra parte, la disponibilidad del metanol es enorme en comparación con el hidrógeno, ya que, además, puede obtenerse sin demasiadas dificultades del reformado de la gasolina o de la biomasa. Las pilas de metanol directo utilizan como electrolito el mismo tipo de membrana polimérica que las PEM. Sin embargo, el combustible utilizado es metanol.

2. PAFC: Phosphoric acid fuel cell.

La pila de Ácido Fosfórico se encuentra dentro del grupo de generadores electroquímicos disponibles en el mercado. Existen varios cientos de sistemas de este tipo que se han fabricado, probado, comercializado e instalado a lo largo del mundo, y se utilizan para generación estacionaria de potencia. La mayoría de las

centrales eléctricas que las utilizan generan potencias de entre 50 y 200 kW, pero también existen estaciones que operan con potencias de entre 1MW y 5MW.

3. AFC: Alkaline fuel cell.

Este tipo de pilas han sido utilizadas por la NASA en misiones espaciales, ya que pueden generar potencia de manera fiable con una eficiencia que ronda el 70%. Su temperatura de operación es de unos 250°C, y el electrolito está compuesto de una matriz empapada de una disolución acuosa de hidróxido de potasio, de ahí la denominación “Alcalina”. El hecho de disponer de una solución acuosa como electrolito es, de por sí, una ventaja, ya que la reacción química del cátodo se lleva a cabo más rápidamente, lo cual mejora notablemente las características de funcionamiento.

4. MCFC: Molten carbonate fuel cell.

El electrolito en este tipo de pilas está compuesto por una matriz impregnada de una solución líquida que contiene carbonatos de Litio, Sodio o Potasio. Las pilas MCFC tienen una elevada eficiencia (entre el 60% y el 85%), incluyendo cogeneración, y operan a una temperatura de entre 620°C y 660°C. Estas elevadas temperaturas son una ventaja, ya que permiten a este tipo de pilas operar a altas eficiencias, así como otorgarle flexibilidad a la hora de utilizar el combustible. Además, la temperatura tiene que ser necesariamente alta para permitir una buena conducción iónica en el electrolito.

5. SOFC: Solid-oxide fuel cell.

Emplean como electrolito una membrana delgada cerámica. Los iones de oxígeno son los portadores de carga en esta membrana. Operan a temperaturas muy altas, por lo que se podría buscar la poligeneración (a gran escala). Para procesos estacionarios es un modelo bueno, debido a su alta eficiencia y una flexible accesibilidad al combustible.

6. ZAFC: Zinc Air fuel cell.

Disponen de un electrodo de difusión de gas (GDE), un ánodo de Zinc separado del GDE por una membrana electrolítica y un separador mecánico que asegura la rigidez del sistema. Estos dispositivos están dotados de un depósito que contiene Zinc en forma de polvo, las cuales se regeneran después de utilizarse en la pila, es por lo que se las llama pilas regenerativas.

7. PCFC: Protonic Ceramic fuel cell.

Se basa en una tecnología que utiliza un electrolito cerámico, que presenta una conductividad protónica muy alta a elevadas temperaturas. Esta es su diferencia primordial de las demás pilas, que es capaz de transmitir electrones a temperaturas que las demás no pueden trabajar.

8. BFC: biological fuel cell.

Es un dispositivo que convierte energía bioquímica en electricidad. Dentro de una celda se produce una reacción redox en un compuesto que contiene hidratos de carbono (glucosa o metanol), gracias a la presencia de microorganismos o enzimas, que aparte, se utilizan como catalizador. La principal diferencia se trata en que los microorganismos o enzimas absorben el combustible.[2]

1.5 Energía, potencia, densidad de energía y densidad de potencia.

Éstos parámetros se van a usar para la comparación con motores térmicos y con baterías, ya que como se ha dicho son las fuentes de producción/almacenamiento de energía más utilizadas y por el que se busca sustituirlas con este tipo de fuente. Los valores de estos parámetros y sus curvas de actuación permitirán realizar comparaciones y conclusiones acerca del comportamiento de la pila.

Para aclarar conceptos, se puede decir que la energía es la habilidad que la pila tiene para producir trabajo, mientras que la potencia es el ratio en el que la energía es

producida o absorbida. Es por esto que ambos conceptos se diferencian en una variación temporal.

El concepto de densidad energética y densidad de potencia, son muy útiles en aplicaciones de pilas de combustible (p. e. Para alimentar un motor eléctrico de un vehículo) ya que se dará la información de cómo de grande debe ser nuestro sistema.

La densidad energética informará de cuanta energía es capaz de asumir nuestro sistema por unidad de masa y volumen, mientras que la densidad de potencia dirá la capacidad que tiene éste sistema de producir potencia por unidad de masa o volumen.

1.6 Rendimiento de una pila de combustible

La estimación del comportamiento de la pila se hará con un gráfico de densidad de corriente vs. voltaje llamado curva de polarización. Se mostrará la tensión de salida para una corriente dada y viceversa.

Se ha normalizado la corriente a densidad de corriente, porque una pila con mayor geometría es capaz de entregar más corriente, y de esta forma se valoran objetivamente los resultados.

Ocurre un fenómeno con estas dos magnitudes, y es que según aumenta una, la otra disminuye. Esto deriva a un problema a la hora de medir la potencia, dado que ésta es el producto de ambas. Y por ende, se trata de buscar un punto óptimo de potencia máxima para el funcionamiento a máximo rendimiento de la pila.

La corriente suministrada es directamente proporcional a la cantidad de combustible consumido, ya que cada mol de combustible, dependiendo de la estequiometria, proporciona n moles de electrones (en el caso de metanol, 6 electrones por cada mol). Entonces, si se mantiene la densidad de corriente constante, se tendrá que cuando disminuya/aumente la tensión, la densidad de potencia también aumentará/disminuirá. Es por esto que se suele utilizar el voltaje como una aproximación teórica a la eficiencia.

También hay que asumir que el voltaje real que se puede extraer en una pila es menor que el calculado termodinámicamente, debido a las pérdidas de tensión.

Básicamente, hay cuatro tipos de pérdidas en una pila de combustible, que le darán la forma típica a la curva i - V . Estas pérdidas están asociadas a los pasos que se han mencionado en el apartado anterior[17]:

1) Pérdidas de activación (η_{act}).

Las pérdidas de activación son pérdidas relacionadas con la cinética electroquímica, y una buena aproximación de primer orden que se puede hacer referencia es a las pérdidas que aparecen en la ecuación de Butler-Volmer. Proviene de la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos. Depende del material y de la microestructura del electrocatalizador y de la actividad química de los reactantes. Las pérdidas de activación son más importantes en los rangos de bajas densidades.

2) Pérdidas óhmicas (η_o).

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una pila de combustible. Por desgracia, no se trata de un proceso exento de pérdidas y, como tal, implica un cierto coste. La explicación a este proceso resulta ser relativamente simple, ya que a la larga, todo se traduce en imperfecciones de los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas.

Los dos tipos principales de cargas que participan en este proceso son los electrones y los iones, cuyo movimiento a través de la pila va directamente asociado a lo que se conoce como pérdidas óhmicas. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo más fina posible, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia.

3) Pérdidas por transporte de masa (η_{tm}).

Básicamente, cuando se conecta una carga a una Pila de Combustible y ésta demanda mucha potencia, es necesario suministrar más cantidad de reactantes al generador para satisfacer las necesidades de la carga. Si en algún momento se produjera un fallo en la alimentación, el sistema se volvería inestable hasta detenerse. Por lo tanto, las Pérdidas por Transporte de Masa se pueden definir como aquellas que están asociadas a la incapacidad de la Pila de Combustible para suministrar el combustible requerido a las capas catalíticas. Éste efecto se traduce en la imposibilidad de suministrar todo el combustible que es necesario.

La generación de potencia depende de la concentración de los reactantes en la capa catalizadora de los electrodos, y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que tanto un defecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento del generador electroquímico. Las pérdidas por transporte de masa se pueden optimizar mediante la variación en la concentración y en la presión de suministro de los reactantes, modificando las superficies de contacto catalizadas y las estructuras de flujo que tienen que atravesar los gases para llegar al catalizador.

4) Pérdidas por crossover.

Estas pérdidas están asociadas a un fenómeno debido a que ciertas cantidades de metanol atraviesan la membrana sin reaccionar, y esto origina que haya electrones que cuando llegan al cátodo, reaccionen con este combustible. Esto se traduce en una pérdida de corriente, ya que esa cantidad de metanol que ha atravesado la membrana, no es válida para generar corriente. Más adelante, en el capítulo III, se comentará en profundidad éste efecto.

Es un problema típico de las pilas de alcohol, debido a la velocidad de la reacción, siendo lenta. En cambio, en las pilas de hidrógeno, al ser una reacción tan rápida, no se tienen en cuenta este tipo de pérdidas.

Por lo tanto se podrá escribir el voltaje de salida real de una pila de la siguiente forma:

$$V = E_t - \eta_{\text{act}} - \eta_o - \eta_{\text{tm}} \quad (6)$$

Donde V , es la tensión real y E_t es la tensión termodinámica calculada teóricamente. Como es complicado el cálculo anterior, las pérdidas de activación y de transporte de masa se pueden hallar de otra manera diferente. Se calcula el sobrepotencial en el ánodo (η_a) y el sobrepotencial en el cátodo (η_c). De esta forma, se puede decir que el sobrepotencial en el ánodo incluye las pérdidas de activación y de transporte de masa, y de manera análoga para el cátodo.

1.7 El combustible, metanol

El metanol es el alcohol más sencillo. A temperatura ambiente se presenta como un líquido ligero (de baja densidad, $791,8 \text{ kg/m}^3$), incoloro, inflamable y tóxico que se emplea como anticongelante, disolvente y combustible. En este caso, se utilizará como combustible, disolviéndolo en agua a distintas concentraciones. Su fórmula química es CH_3OH , y se puede obtener:



Puede ser fabricado fácilmente a partir del metano como por pirolisis de muchos materiales orgánicos. El único problema de la pirolisis es que sólo es rentable económicamente a escala industrial, por lo que no es recomendable producir metanol a partir de recursos renovables a nivel individual.

Tiene un poder calorífico inferior bastante bajo, pues correspondería a un 45% del de la gasolina, y como bien está aproximar el trabajo producido por un motor de combustión interna al poder calorífico inferior del combustible utilizado, usando metanol, se perdería un 55%. Aunque en el caso de la pila, la potencia la se obtiene por electro-oxidación, no por combustión de metanol.[3]

1.8 Técnicas de caracterización

El gran reto actual en el campo de las pilas de combustible se sitúa en mejorar los puntos de actuación y la durabilidad o vida útil de la pila, componente a componente, para poderlas utilizar en aplicaciones de larga duración, como puede ser en el transporte.

Actualmente, las PEMFCs son las que tienen un futuro a medio-corto plazo más prometedor acorde a la tecnología hasta hoy disponible. De aquí surge la necesidad de crear e implementar técnicas de análisis del comportamiento en servicio de dichas pilas.

Son muy diversos los tipos de experimentos que se pueden realizar en las PEMFCs, pero el que más se utiliza, tanto a nivel académico como industrial, son las curvas de polarización, dado que es una forma sencilla y simple de caracterizar una pila de combustible. No obstante, otra técnica bastante utilizada es la EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy)[4], considerado una fuente de información muy importante dado que explica el comportamiento de los principales componentes de la pila.

En este proyecto se han realizado un amplio número de experimentos basados en obtener las curvas de polarización variando todo tipo de parámetros desde extremos mínimos a máximos para tratar de sacar conclusiones que serán expuestas más adelante.

La información obtenida con estas técnicas permite la comparación cuantitativa y cualitativa entre otros tipos de pilas, a distintos regímenes de funcionamiento.

1.9 Modelado

Para la comparativa se va a utilizar un modelo 1D+1D simplificado de nuestra pila de combustible realizado en otro proyecto de fin de carrera.[13] Dicho modelo ha sido simplificado dividiendo el canal en pequeños segmentos y así poder realizar los cálculos pertinentes en una sola dirección transversal al canal.

El objetivo principal es introducir en el modelo los parámetros que se han utilizado en los experimentos realizados para hallar las curvas de polarización, y tratar de obtener

una explicación de la variación entre el caso real y el supuestamente ideal. A partir de esas explicaciones, poder establecer unas conclusiones y en su defecto, poder concluir posibles trabajos futuros.

1.10 Objetivos del proyecto

Este proyecto de fin de carrera se centra en el estudio de la caracterización de una célula de combustible académica de metanol y su posterior comparación y análisis con un modelo 1D+1D simplificado.

Se ha utilizado la pila DMFC que se disponía en el laboratorio de Ingeniería Térmica y Fluidos. La instalación completa e integrada, ha sido fabricada por Scribner Associates[5], empresa de la cual se han adquirido tanto los dispositivos hardware como el software.

Los diferentes experimentos que se han llevado a cabo han sido variando un parámetro manteniendo los otros constantes. Esto se ha realizado para todo tipo de valores y se han seleccionado los valores más significativos que se están utilizando en su estudio para otras investigaciones actuales.

Con los resultados, se ha podido concluir un comportamiento característico de ésta pila con la membrana utilizada. Se ha permitido sacar conclusiones y explicaciones a los diferentes fenómenos que aparecen en diferentes partes de la pila durante el funcionamiento.

A su vez, se han podido comparar los resultados experimentales con los resultados obtenidos teóricamente para nuestro modelo, y a partir de ahí, extraer las conclusiones sobre las diferencias de rendimiento en diferentes modos de actuación.

Instalación experimental

Para desarrollar la práctica de la caracterización del proyecto, se ha utilizado una instalación experimental en el laboratorio de la universidad. En la instalación, se dispone de una célula de combustible, de una estación de tratamiento de variables de entrada y de salida (oxígeno inyectado, hidrógeno inyectado si se utilizara como combustible...) así como el tratamiento de los gases previo a su inyección en la pila, una bomba peristáltica (que permite controlar el caudal de combustible inyectado), una bombona de nitrógeno (que usa la estación de tratamiento de gases como gas de purga) y el ordenador con el software correspondiente para el control del proceso.

2.1 Pila de combustible

2.1.1 Membrana

La diferencia fundamental entre la pila PEM y el resto radica en el electrolito empleado. Se trata de una membrana polimérica de entre 25 y 150 micrómetros. Típicamente recibe el nombre de Nafión (un derivado del Teflón), que es el nombre comercial fabricado por Dupont, aunque hay algún fabricante más de membranas. En general, un electrolito común es una sustancia que permite la disociación en iones cargados positiva y negativamente en presencia de agua, haciendo por ello que la solución acuosa sea conductora de la electricidad debido al propio movimiento de los iones. Las membranas de este material poseen una extraordinaria estabilidad química y térmica, y soportan la acción de numerosos agentes oxidantes o reductores, así como temperaturas relativamente elevadas.

Se trata del componente principal de la célula y de una forma más simple, hace las veces de filtro a nivel atómico, donde permite el paso de iones a través suyo y provoca una desviación de electrones que es lo que genera corriente.

Se trabaja con una superficie de MEA, con todas las capas ya ensambladas, de 25 cm² pero, para distintas aplicaciones, se pueden encontrar tamaños que varían desde 5 hasta 50 cm². El espesor suele ser de una capa muy delgada para favorecer los fenómenos de

transporte. Las membranas con poco espesor, presentan un mejor comportamiento y eficiencia, pero por el contrario presentan menor resistencia, una mayor conductividad de iones con un posible aumento del crossover y, como consecuencia, se acelera la degradación de la membrana. Es el elemento que marca la durabilidad de una célula, pues del estado de la membrana dependen todos los procesos. Una de las cosas que se ha comprobado durante los experimentos, es que durante el transcurso, mantenerla húmeda mejora su funcionamiento (aunque más adelante se comentarán las observaciones que se han obtenido respecto a la hidratación de la membrana).

En los experimentos se ha utilizado una membrana de las siguientes características:

TIPO	ESPESOR (μm)
Tgp 90	280

La siguiente correlación obtenida experimentalmente, nos ayuda a deducir el valor de la conductividad que puede alcanzar nuestra membrana[6]:

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K(\lambda)} \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (9)$$

donde T es la temperatura medida en K y σ es medida en S/m.

$$\text{La } \sigma_{303K(\lambda)} = 0.005193\lambda - 0.00326 \quad [6] \quad (10)$$

La membrana de Nafión es un copolímero de grupos sulfónicos cuya hidratación es la cantidad de moléculas de agua que hay por cada grupo sulfónico. El valor típicamente utilizado para la hidratación en DMFC es $\lambda = 14$ que es un valor para una membrana correctamente hidratada. Si se resuelve la ecuación anterior, se tiene que

$$\sigma_{303K(\lambda)} = 0.069442$$

La conductividad de la membrana de Nafion 117 está fuertemente ligada a la hidratación (λ) durante el proceso de activación.[8]

Partiendo de un valor de la conductividad a temperatura ambiente en la siguiente tabla se pueden ver qué valores adopta la conductividad en función de la temperatura:

T	$\sigma(T, \lambda = 14)$
333	0,101240872
343	0,113127709
353	0,125617599
363	0,138683923

De esta forma, se puede ver como la conductividad aumenta con la temperatura según se esperaba.

En las DMFCs la oxidación del metanol es más complicada y lenta que la del aire. Es por esto que en los productos obtenidos a la salida de la célula se pueden observar ciertas burbujas de CO_2 , y en su mayoría, Metanol diluido que no ha reaccionado. Por ello se decide emplear un catalizador mixto de Platino-Rutenio en el ánodo y de Platino en el cátodo, a pesar del elevado coste asociado por ser el Platino un recurso difícil de encontrar en comparación con otros que también se pueden emplear.

2.1.2 Catalizadores

Como se ha visto anteriormente, la reacción electroquímica consta de dos reacciones separadas, una semirreacción de oxidación en el ánodo y otra de reducción en el cátodo. Para que se den a cabo estas reacciones, la disociación en iones y electrones de nuestro combustible y oxidante debe superar una energía de activación (inferior a la liberada en la reacción para que ésta ocurra). Como esto es un proceso que no suele ser muy rápido, se utilizan catalizadores para acelerar la reacción. Aumentando la temperatura también se acelera esta reacción y como no se consigue aumentar la velocidad lo necesario, utilizamos los catalizadores.

Con la figura 2.1 se pretende mostrar el salto cualitativo reduciendo la energía de activación conseguido empleando el uso de un catalizador.

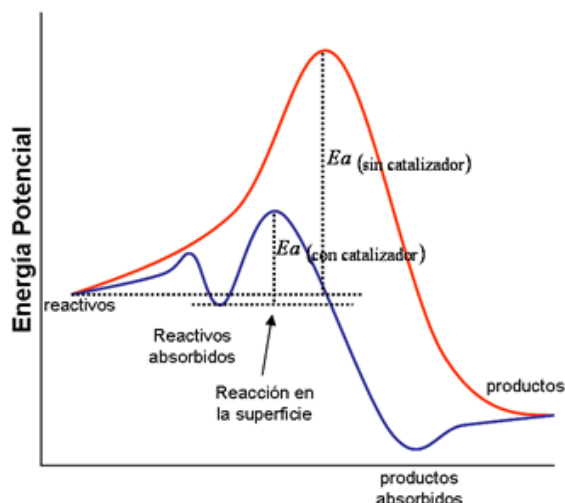


Figura 2.1: Ilustración de la influencia del catalizador en la energía de activación. [19]

El catalizador que se utiliza en nuestro experimento es de Platino, debido a que tiene buenas propiedades de oxidación, siendo la reacción del Metanol lenta. [8]

2.1.3 Capas difusoras (GDL)

Las Capas de Difusión de Gases, llamadas en inglés “Gas diffusion layer”, están situadas una junto al ánodo y otra junto al cátodo. Se suelen fabricar de materiales porosos derivados de telas de grafito con un espesor que varía en función de los requisitos de la aplicación. El reto más difícil que hay de estas capas, es que sean capaces de desviar correctamente el flujo de electrones y no retengan o recirculen.

Las capas de difusión de gases son fundamentales para el funcionamiento de las pilas de combustible, y cumplen básicamente cuatro funciones:

- 1) Facilitar la difusión del combustible hasta los electrodos.
- 2) Soportar mecánicamente el conjunto.
- 3) Ofrecer un camino de salida del ánodo y entrada al cátodo a los electrones.
- 4) Extraer el agua producto de la reducción en el cátodo.

Estas capas de difusión están situadas entre las placas, y los electrodos catalizados, de manera que su naturaleza porosa asegure una difusión efectiva de cada reactante en el catalizador. La difusión se refiere al flujo de moléculas desde la zona de alta

concentración (en el lado exterior de la GDL por donde fluye el reactante), hacia la región de menor concentración, (el lado interior de la capa de difusión pegada a la capa del catalizador donde el gas es consumido en la reacción).

2.1.4 Placas Bipolares

Las placas bipolares son elementos, situados uno a cada lado de la membrana, por los que circula el fluido de trabajo, suministrando combustible y oxidante. Deben estar fabricados de un material ligero, conductor de electrones, fuerte e impermeable al fluido. Suelen ser de grafito o de algunos metales. Para el caso del metanol funciona bien el grafito, pues éste tiene un efecto corrosivo que no se ha llegado a dar durante el proceso experimental. Suele ser uno de los elementos más costosos de la célula debido a que su proceso de mecanización es muy complejo (por esto los serpentines suelen ser cuadrados), y el material trabajado, grafito normalmente, es caro.

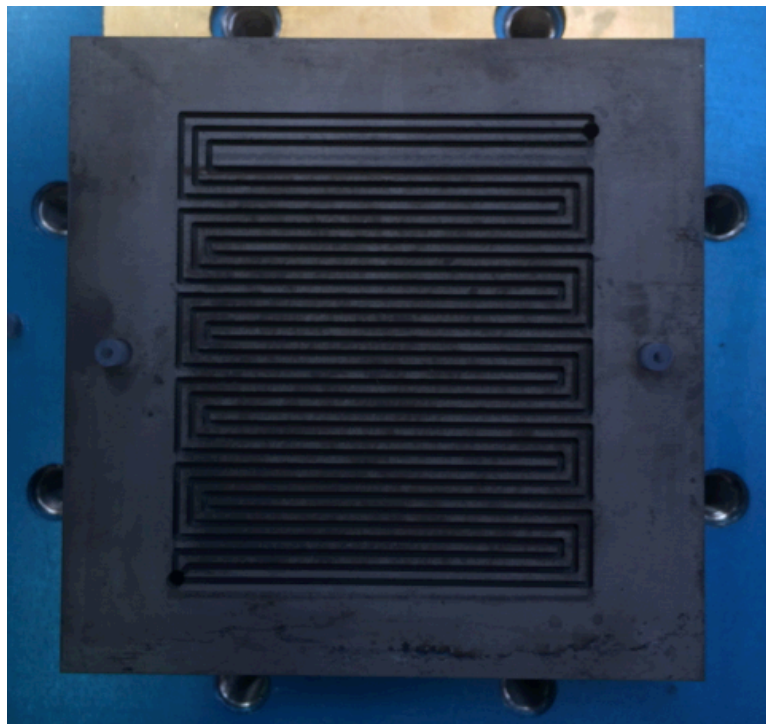


Figura 2.2: Placa bipolar con triple serpentín de la célula utilizada en laboratorio.

En la superficie activa de la placa bipolar hay un canal. En la figura 2.2 se aprecia claramente este canal, que puede adoptar diferentes configuraciones (doble serpentín, triple serpentín, cuadrado, circular...). De esta forma, los platos se aseguran de cumplir la función de proporcionar un canal de flujo al fluido reactante homogéneo y hacer las veces de colectores de corriente.

2.1.5 Gaskets

Los gaskets son juntas selladoras que son utilizadas para prevenir fugas y garantizar estanqueidad. Tienen una superficie del tamaño de las placas bipolares, con la diferencia de que donde se sitúa el canal, es hueco en el gasket. Su espesor es un parámetro muy importante en cuanto al efecto de la compresibilidad en el apilamiento de la célula ya que es un elemento más rígido de la membrana. Esto influye en la forma que adoptara la membrana en función del par de apriete que se aplique.[14] En la figura 2.3 se muestra un ejemplo de gaskets utilizados en diferentes pilas de combustible, y como sus orificios centrales muestran, para diferentes tipos de placas bipolares.

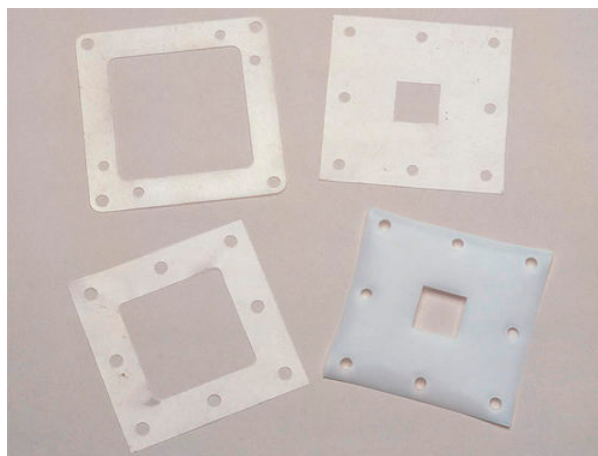


Figura 2.3:Imagen de 4 gaskets diferentes utilizados en pilas de combustible. [21]

Como se ha trabajado con una disolución de metanol, considerado un flujo incompresible, los gaskets no han sido un parámetro determinante en la estanqueidad de la célula. En cambio, para las pilas que trabajan con Hidrógeno, al ser flujo compresible y trabajar con gradientes de presión elevados, hay alto riesgo de fuga. Es por eso, que en este caso, los gaskets son un elemento muy importante. Esto es un trabajo futuro para las pilas de combustible, ya que en función del par aplicado, con los demás parámetros constantes, habrá variaciones que afectarán a fenómenos del transporte.[14]

2.1.6 Platos térmicos

Los platos térmicos facilitan la función de control de la temperatura de la célula a ritmo constante. Desde el software, se puede elegir a que temperatura se desea que trabaje la célula.

Se dispone de un plato térmico a cada lado, el elemento más exterior del conjunto (de

color azul se puede ver en la figura 2.4).

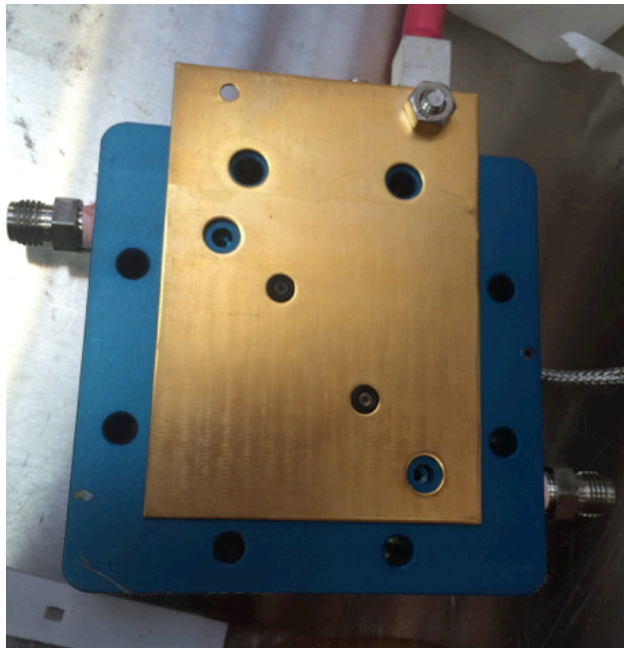


Figura 2.4: Plato térmico de color azul de la pila de combustible utilizada en el laboratorio.

Como la temperatura ambiente en el laboratorio suele ser en torno a 22-25°C, que difiere bastante de la temperatura a la que se trabaja con la pila (entre 60 y 90°C), se origina un proceso de disipación de calor, que se ha tratado de minimizar recubriendo con un aislante comercial los platos. Esto ha sido un método de prevención de fluctuaciones de temperatura en la célula. Podría ser un posible trabajo futuro el comprobar que variaciones habría en función del aislamiento y el mantener lo más constante posible la temperatura.

2.1.7 Apilamiento y diseño

En el caso de la célula de investigación que se ha utilizado en el laboratorio del Departamento de Térmica y Fluidos, se ha trabajado con una única pila donde se han tenido controlados los parámetros. En el caso deseado de utilizar una DMFC para una aplicación, se puede conseguir utilizando dos placas bipolares, una por extremo, y entre medio apilar un conjunto de diferentes células para formar un stack. Se utiliza una técnica de apilamiento de “sándwich” para formar el stack.[2]

2.2 Sistemas Auxiliares

2.2.1 Estación de control

La estación de control que se ha utilizado en la caracterización es el modelo *Fuel Cell Test System 850e Multi Range*. Es una estación diseñada para células de combustible con membrana de intercambio de iones, con independencia del tipo de combustible. Tiene un peso de 22.68 Kg y unas dimensiones de 27.94 x 48.26 x 43.018 cm.

La estación de control viene bien para controlar parámetros tales como la temperatura, la humedad relativa entre ánodo y cátodo o la presión, que son los principales factores de operación con los que en una célula se buscará sus diferentes rangos de funcionamiento.

Para el caso que se ha tratado, con Metanol como combustible, el objetivo principal de la estación se ubica en tratar los gases previamente a su incorporación en la célula de combustible, es decir, el preparamiento físico del fluido para que se pueda llevar a cabo la electroxidación de una forma deseada en la célula. A su vez, también controla la inyección de la disolución de Metanol, como puede observarse en el circuito de la figura 2.5.

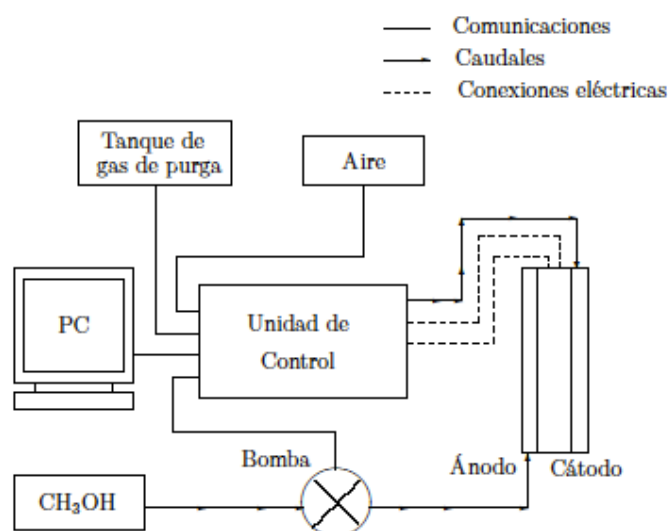


Figura 2.5: Esquema de la instalación experimental.[9]

De cara al usuario, a través del software se pueden introducir los valores exacto y deseados de cada parámetro de entrada, es decir, definir los valores para el oxidante y el

combustible.

La estación de control 850e consta de los siguientes elementos internos:

1. Humidificadores de acero inoxidable o *bubblers*.

La unidad consta de dos humidificadores, que para este proyecto el caso de una DMFCs, sólo se ha usado el correspondiente al cátodo ya que se necesita humidificar el gas reactiva que entra en cátodo. En el ánodo, al tratarse de una disolución acuosa, el combustible que llega no necesita hidratarse más. El empleo del segundo humidificador sería necesario en caso de emplear un combustible gaseoso, como podría ser una célula de hidrógeno.

El agua de los humidificadores ha de ser desionizada o destilada con una resistividad inferior a 18,2 MΩcm. En nuestro caso, se hace de forma manual, y con la estación apagada debido a que en caso de hacerlo estando encendida, puede dañar la actuación de las electroválvulas. Es una medida de prevención.

2. Reguladores de caudal

Los dos reguladores de caudal son los encargados de controlar que tanto el caudal de combustible que circula por el ánodo, como el del aire y el gas de purga que recorre el cátodo sean los que el usuario ha especificado, dentro de los márgenes de seguridad que también se establecen dentro de un rango predefinido en el programa.

El gas de purga se emplea como medida de seguridad que se analizará en el apartado de equipos auxiliares.

Como en el caso de los humidificadores, al usar un combustible líquido, el regulador del combustible no se utiliza ya que se alimenta de forma externa. La regulación de este caudal se realiza a través de una bomba

peristáltica externa conectada a la unidad de control, como se observa en la figura 2.6.



Figura 2.6: Estación de control y bomba peristáltica.[9]

En los ensayos realizados se ha modificado el valor del caudal de combustible y el valor del caudal del cátodo, pero siempre manteniendo constante uno de los dos, para comprobar de que forma influye cada uno.

3. Reguladores de temperatura

Existen tres reguladores de temperatura internos que controlan respectivamente la temperatura de la célula, la del humidificador del cátodo y la correspondiente al ánodo. La temperatura de operación en las DMFCs se sitúa en torno a 80°C, aunque en el laboratorio se ha utilizado un rango de temperaturas entre 60-90°C para comprobar diferentes comportamientos. Se ha modificado la temperatura del cátodo manteniendo fija la del ánodo para variar la humedad relativa, y ver la

respuesta que ofrece la célula en función de la hidratación.

La actuación de la célula no es el único parámetro a tener en cuenta a la hora de fijar la temperatura, ya que siendo óptima para el funcionamiento de la pila, puede ser inadecuada y dañar al resto de componentes de la instalación.

4. Sensores de presión

Se puede suministrar el combustible dentro del rango de presiones que se desee. En los experimentos que se han llevado a la práctica en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Térmica y Fluidos, se ha mantenido la presión de salida a presión ambiente sin analizar los efectos que causan experimentalmente los diferentes valores de presión inicial[10].

En la figura 2.7 aparece un esquema del interior de la unidad de control con las conexiones utilizadas durante un experimento. Se puede comprobar, como la presión de suministro de combustible es una conexión controlada. Tanto para ánodo como para cátodo, las conexiones son las mismas, aunque durante los experimentos realizados no se han utilizado todos los circuitos. En los experimentos la presión de inyección de combustible ha sido algo superior a la ambiente para que exista movimiento, pero comprendida entre valores que no han afectado al comportamiento de la pila.

Está verificado que el rendimiento de la pila de combustible aumenta según la presión va siendo más elevada [11].

5. Sistema receptor y transmisor de información electrónica

En la figura 2.7 se muestran todos los sistemas de recepción y transmisión de información electrónica utilizados para conectar la estación de control con los sistemas auxiliares, y a su vez, con el

ordenador mediante un cable GPIBUSB.

El ordenador, almacena mediante el software utilizado, todos los datos procesados durante los experimentos, que luego permitirá su posterior análisis y procesamiento de datos.

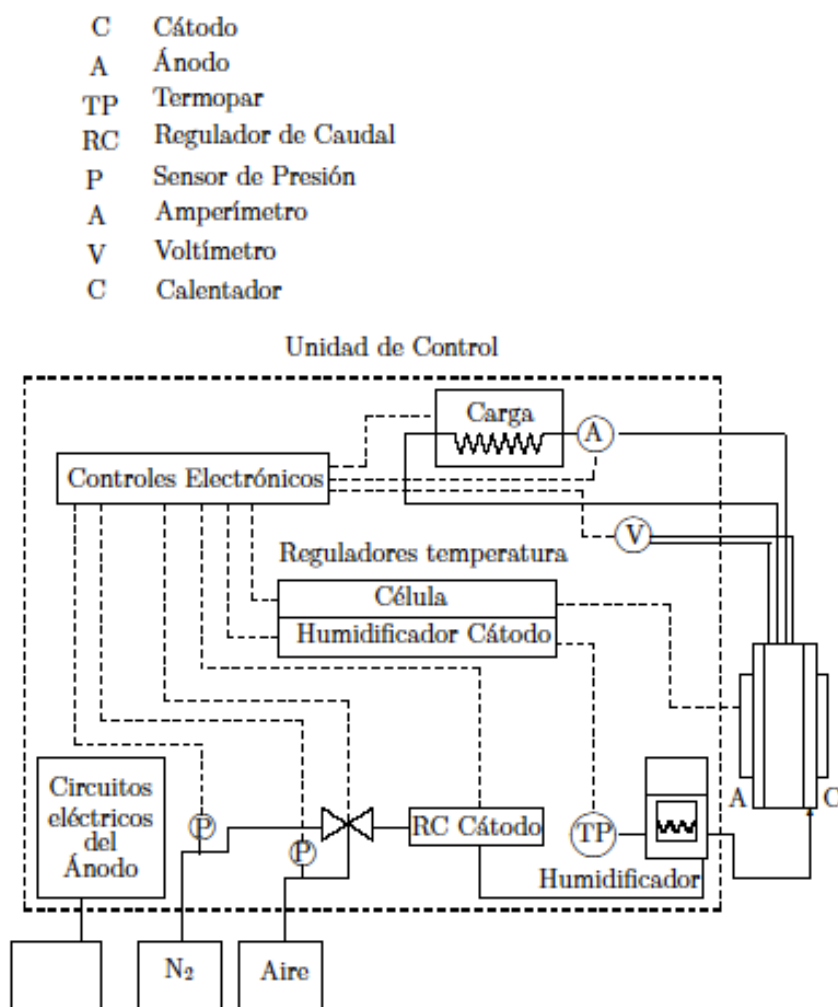


Figura 2.7: Sistema de dispositivos electrónicos interno de la instalación experimental.[9]

El tipo de célula y el tamaño son determinantes cuando se trata de establecer qué tipo de conexiones eléctricas se requieren entre la unidad de control y la célula. Como mínimo hay dos conexiones eléctricas, un ánodo y un cátodo, y en función de las celdas existentes, más conexiones se tendrán.

En la figura 2.7 se pueden ver también los dispositivos de seguridad y de control repartidos por la estación, que se activarán en caso de ser necesario por tal de evitar una contaminación de la célula o su propio

deterioro.

Cuando algún parámetro sobrepasa algún valor límite, las válvulas y sensores actúan, de tal forma que envían información al usuario, como puede ser agua insuficiente en los *bubblers*. En algunas ocasiones se desconecta automáticamente, en otras simplemente el usuario cambia el parámetro sin interrumpir el funcionamiento.

También se dispone de un botón de emergencia que accionándolo manualmente para completamente la instalación.

2.2.2 Bomba peristáltica

La forma de suministrar el combustible ha sido en forma de solución acuosa preparada explícitamente para cada experimento. Éste ha sido suministrado a través de una bomba peristáltica, que ha permite regular el caudal. La calibración de dicha bomba es manual, de tal forma que se ha buscado para un cierto apriete del conducto un valor de caudal a máximas revoluciones. Éste se ha introducido en el software para controlar los valores. De esta forma, se tiene controlada la regulación del caudal del combustible, mientras que la del oxidante se hará a través de la estación de control.

En el presente proyecto, se han realizado experimentos con valores de caudal comprendidos entre 1 cc/min y 25 cc/min (valor máximo permitido por el equipo). La bomba es quien limita estos valores, por lo que una posible modificación para experimentos futuros es cambiar el diámetro del conducto de alimentación para poder operar con más combustible.

2.2.3 Gas inerte y toma de aire

El gas que utiliza la estación de control como gas inerte de purga, es N_2 , que es suministrado a través una bombona regulada por un barómetro conectado a la unidad de control a 4,3 bares. El gas se emplea como medida de seguridad, para el caso en que salte alguna alarma que requiera de éste.

En el caso que se ha estudiado, no es una herramienta que sea útil, dado que en el caso

de que exista algún desperfecto en la membrana, pasaría más metanol al cátodo. Sin embargo en el caso que el combustible fuera Hidrógeno, en caso de un desperfecto en la membrana por donde pasara al cátodo directamente, éste reaccionaría fuertemente con el aire ocasionando una explosión de la célula. Es por esto, que en caso que en el que se observasen irregularidades en el comportamiento, se utilizaría el Nitrógeno para detener la reacción. El caudal de Nitrógeno viene regulado automáticamente por defecto por la unidad de control.

2.2.4 Tanque de suministro

La disolución acuosa se suministra a través de un tanque (se dispone de dos en el laboratorio, de 5 y 10 litros) que se cierra y se ha instalado un orificio para hacer posible la succión a través de la bomba y reducir lo máximo posible la pérdida de concentración de metanol por evaporación. El tanque ha sido adaptado por los técnicos de laboratorio para el circuito empleado.

Para pilas que utilizan otro combustible gaseoso, como puede ser Hidrógeno, el suministro debe realizarse a una presión bastante elevada, cosa que requeriría uso de un sistema de inyección que almacenara el fluido a una presión elevada. Para éste tipo sí que se requiere de sensores de presión muy precisos.

2.3 Tratamiento previo

En este apartado, se trata de explicar los pasos que se han tenido en cuenta antes de realizar los experimentos.

En primer lugar, la hidratación constante de la MEA. Es recomendable hidratar la MEA aproximadamente 24 horas antes de realizar los experimentos que se quieran con la pila. En el anterior proyecto no se tuvo en cuenta la relevancia que podía tener éste fenómeno. En este proyecto se decidió poner en práctica una hidratación permanente durante la etapa experimental, de tal forma que cuando no se realizaban experimentos, se dejaba circulando agua destilada. El resultado ha sido positivo, pues se observó que el comportamiento de la célula de mejoró. Esto se ha comprobado dado que se realizaron dos tandas de ensayos, interrumpiendo la hidratación entre medio de ellas dejando secarse la membrana. En la segunda, se comprobó un deterioro notable de las

propiedades de la pila, y este podría ser uno de los motivos por los que se haya dañado alguna de las partes de MEA.

El otro factor que se ha tratado es la compresión con la que se ha trabajado. Se ha comprimido a un total de un 31,6%. Esto es fácilmente demostrable sabiendo que

$$\delta_{gdl} = 280 \mu m$$

$$\delta_{mem} = 183 \mu m$$

$$\delta_{gasket} = 254 \mu m$$

y entonces el porcentaje que se comprime se calcula mediante la ecuación (11)

$$\% = \frac{(2\delta_{gdl} + \delta_{mem}) - (2\delta_{gasket})}{2\delta_{gdl} + \delta_{mem}} 100 = \frac{743 - 508}{743} 100 = 31,6\% \quad (11)$$

2.4 Software

El control de todos los elementos que se han descrito anteriormente se realiza a través de un software llamado FuelCell. Se dispone de otro programa para el análisis de datos obtenidos durante el experimento.

Con FuelCell, se pueden controlar todos los parámetros de la instalación y está encargado de realizar numerosas funciones como:

- Probar que el termopar y terminales de carga están conectados correctamente.
- Establecer parámetros de trabajo.
- Fijar la temperatura de los bubblers y por ende, la humedad relativa deseada.
- Ordenar el start/stop de suministro de combustible.
- Ordenar la activación de los platos térmicos para fijar la temperatura requerida.
- Fijar la carga.
- Programar un ensayo o varios, pausados o consecutivos.
- Observar instantáneamente el valor que se va obteniendo durante los experimentos.
- Visualizar las alarmas de seguridad, que muchas se pueden predefinir con anterioridad para según qué valores alcancen algunos parámetros.

Se pueden utilizar los siguientes modos de funcionamiento para los ensayos:

1. Open Circuit

Mide el voltaje en circuito abierto durante una cantidad de tiempo especificada. Es peligroso trabajar con este modo porque la MEA se puede dañar.

2. Constant Current

Se aplica una corriente prescrita de forma constante durante un intervalo de tiempo predefinido, de forma, que se puede medir de forma escalonada los diferentes valores de la tensión para una evolución creciente/decreciente a intervalos constantes de la corriente.

3. Constant Voltage

Se aplica una tensión prescrita de forma constante durante un intervalo de tiempo predefinido, de forma, que se puede medir de forma escalonada los diferentes valores de la corriente para una evolución creciente/decreciente a intervalos constantes de la tensión.

4. Constant Power

Se aplica una potencia prescrita de forma constante durante un intervalo de tiempo predefinido, de forma, que se puede medir de forma escalonada los diferentes valores de la corriente y tensión para una evolución creciente/decreciente a intervalos constantes de la tensión.

5. Scan Current

Realiza un barrido de la corriente dentro de un rango de valores predeterminados previamente.

6. Scan Voltage

Realiza un barrido de la tensión dentro de un rango de valores predeterminados previamente.

7. Arbitrary Control

Aplica una secuencia de control arbitraria definida por un archivo externo, que se puede utilizar para crear ciclos de carga complejos.

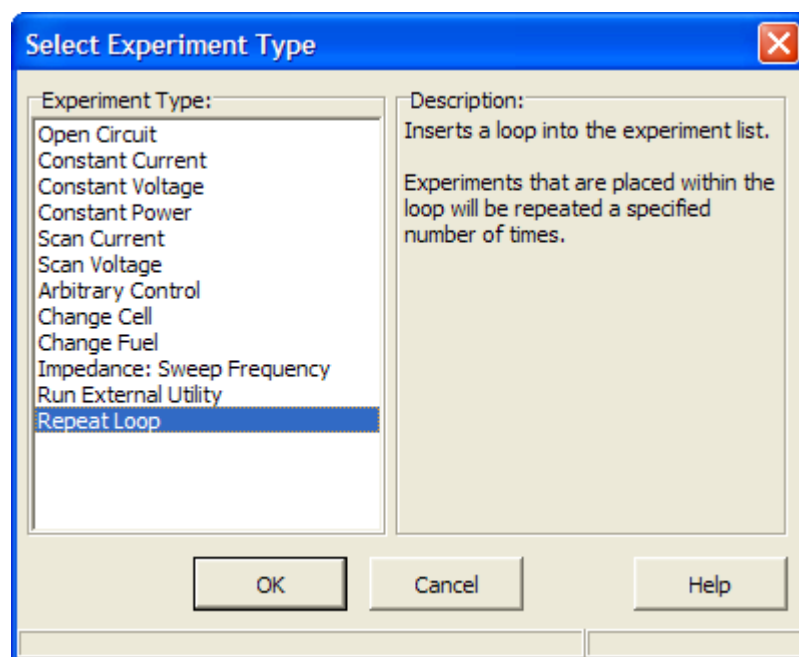


Figura 2.8: Imagen de las diferentes modos de funcionamiento que ofrece el software.

FuelCellView es el programa que se ha comentado y que se utilizó para el análisis y post-procesado de datos. A partir de los datos que se han obtenido del programa principal, se tiene la opción de obtener diferentes representaciones donde se muestra como variaría el comportamiento de la pila bajo condiciones de entrada distintas.

Con FuelCellView se pueden representar las curvas de polarización obtenidas, y muchas otras más curvas. Aunque en este proyecto se han volcado los datos obtenidos a Matlab porque se ha considerado más precisa la representación gráfica de estos datos con este programa.

Se analizan las curvas de polarización porque son prácticas y bastante intuitivas a la hora de analizar resultados, aun pudiendo ver otro tipo de curvas como por ejemplo la densidad de potencia vs. densidad de corriente, también muy útil para ver los puntos de potencia máximo a los que trabaja la pila.

Se puede encontrar más información de la instalación o uso del software en [5].

Curvas de polarización

3.1 Descripción de las curvas de polarización

La técnica experimental más simple y sencilla para analizar el comportamiento de las pilas de combustible son las curvas de polarización. El análisis cuantitativo y cualitativo que aportan estas curvas está basado en la relación de la tensión y la densidad de corriente. La densidad de corriente $i=I/A$ se expresa en unidades de corriente por unidades de superficie. En los ensayos realizados se han usado para la densidad de corriente mA/cm^2 y voltios para la tensión.

Con estos parámetros, se consigue evaluar el traspaso de electrones que se consigue en la reacción electroquímica independientemente de las dimensiones de la célula. De esta forma, para poder comparar resultados, se utiliza la corriente normalizada para enfatizar que el efecto de las reacciones ocurren en la superficies de contacto, y es por este motivo, por el que la corriente extraída es proporcional a las dimensiones de éstas.

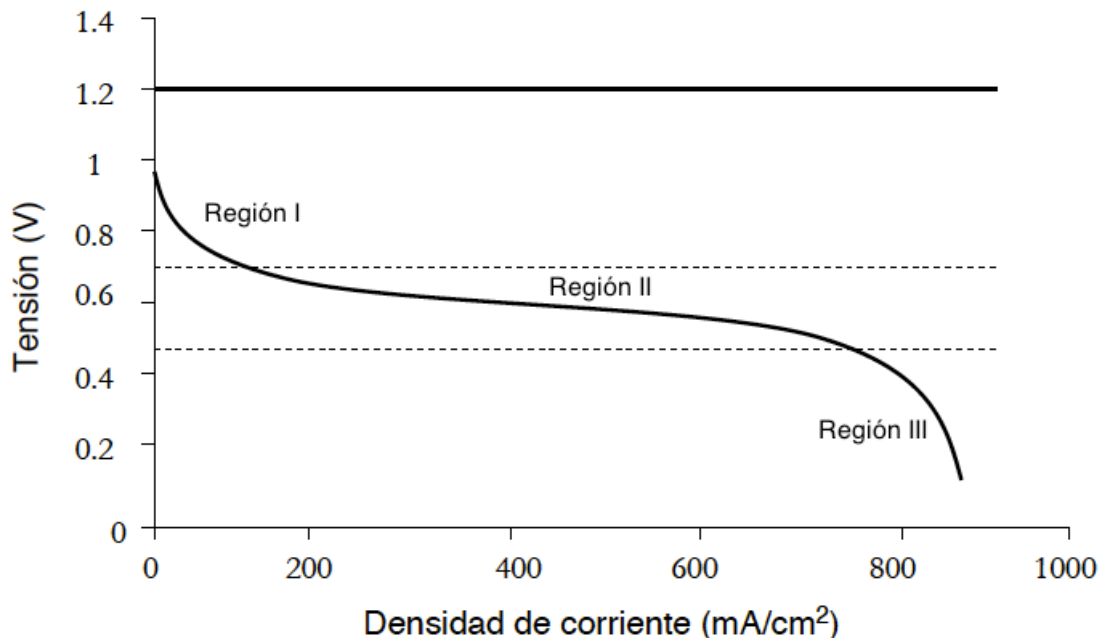


Figura 3.1: Curva de polarización con sus tres regiones bien diferenciadas.[2 adaptada]

Ahora se va a analizar la curva de polarización de la figura 3.1. Todas las curvas siguen un mismo patrón, aunque son diferentes para cada una, pues aparte de que se opere con la misma configuración, la membrana puede ser distinta y se ve reflejado el cambio.

Hay cuatro zonas diferenciadas a destacar en la curva. La primera de ellas, cuando se opera a circuito abierto (OCV), donde la tensión resultante es menor que el voltaje termodinámico. La segunda zona, donde se produce una caída rápida de tensión al comenzar a funcionar. La tercera zona, cuando consigue llegar a un punto bastante estable, la tensión decae linealmente y de forma suave. Y la última zona, la cuarta, se da cuando una gran cantidad de corriente es demandada y la tensión reacciona de forma que decae abruptamente.

En la figura 3.1 se distinguen 3 regiones bien diferenciadas, donde suceden diferentes fenómenos.

- Región I: se puede observar que la tensión a circuito abierto es algo menor que la tensión teórica a circuito abierto. Según se comienza a suministrar corriente, hay un brusco descenso de ésta. Esto se debe a dos de los fenómenos causantes de las pérdidas ya mencionados en el Capítulo I, las pérdidas de activación y el efecto del crossover, que se explicará en detalle más adelante.
- Región II: en esta región se aprecia una recta de pendiente negativa. El significado físico de la pérdida de tensión es debido a que a los iones les cuesta atravesar la membrana, es decir, encuentran resistencia a su paso. Esto se asemeja a la resistencia que aparece en la Ley de Ohm. Es una de las consecuencias por las que el espesor de la membrana juega un papel importante, y el objetivo es que sea lo más delgada posible.
- Región III: esta región comienza cuando la pendiente de la región II empieza a variar bruscamente hasta adoptar una pendiente muy vertical. Esto es debido a las pérdidas de transporte de masa, dado que no es capaz de producirse la electrooxidación a la demanda requerida. Donde se produce este cambio brusco es en el punto donde se sitúa el flujo de electrones máximo, y por lo tanto en el punto de corriente límite.

Otro tipo de análisis útil para ver el comportamiento de las pilas de combustible se realiza mediante las curvas de potencia por unidad de superficie. De forma trivial se deduce el valor de la densidad de potencia mediante la fórmula: $P = V \cdot i$ donde se expresa en unidades de potencia por unidad de superficie aunque por comodidad en este proyecto se expresa en mW/cm^2 . Para realizar una caracterización consistente se suele representar la curva de polarización acompañada de su respectiva curva de potencia, de donde se puede extraer información sobre qué regímenes de tensión y corriente trabaja la pila a máximo rendimiento o en qué puntos domina el efecto del crossover.

En la figura 3.2 se puede ver un ejemplo de curva de polarización y de potencia conjuntas, donde se aprecia con claridad el punto de máxima potencia y donde es importante el efecto del crossover (que se detallará en el siguiente punto).

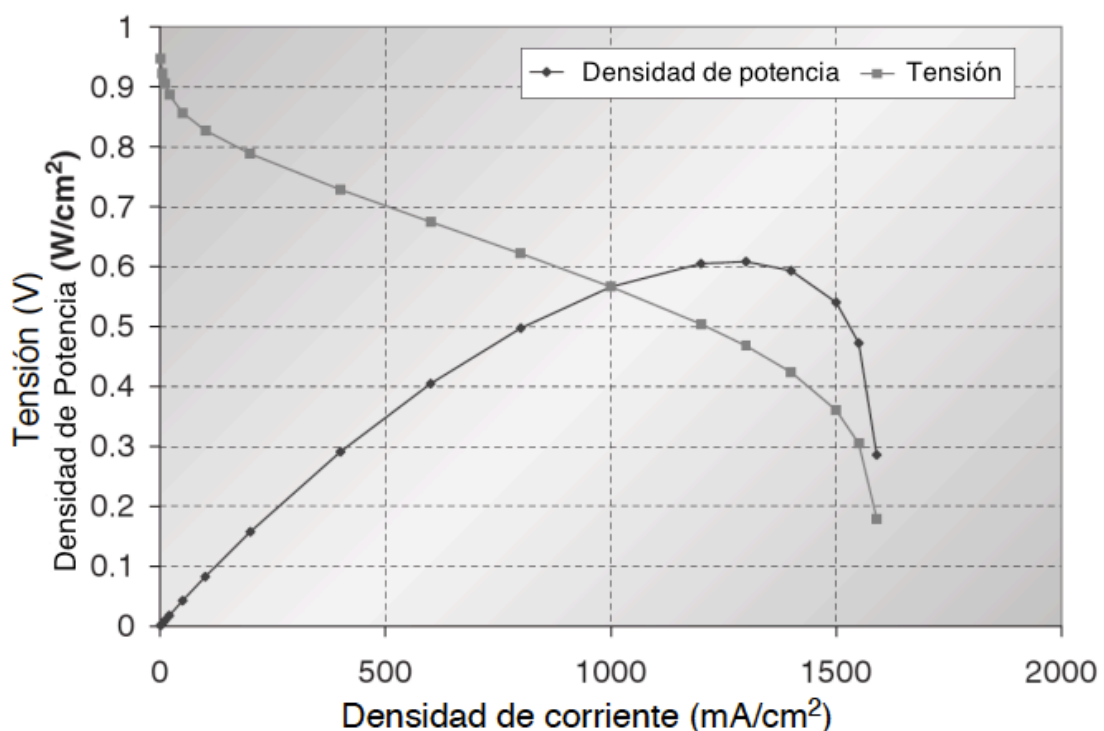


Figura 3.2: Curva de polarización y de potencia conjuntas de una pila de combustible.

3.2 Experimentos realizados

Los experimentos empleados para hallar las curvas de polarización y de potencia se han realizado a través de un método denominado técnica potencioestática. Dicha técnica

permite fijar un valor para la tensión e ir viendo cómo actúa la densidad de corriente. En un mismo experimento se ha fijado una tensión inicial y una tensión final, y un intervalo de tiempo fijo en el que la tensión se ha ido disminuyendo sobre un valor prefijado.

De esta forma, el objetivo de los experimentos es intentar llegar a una solución estacionaria, donde las fluctuaciones de corriente han llegado a un punto estable y no son relevantes para la información de nuestro análisis. Para llegar a esta solución, se ha utilizado un intervalo de tiempo entre punto y punto de 6 minutos, de tal forma que un experimento completo, donde se analizan hasta 12 puntos, han tenido una duración de hasta 72 minutos.

Se han tenido que mantener ciertos parámetros constantes, aunque se han ido variando sus valores para ver el comportamiento de la pila. Estos son los parámetros y los valores utilizados:

- Temperatura: 60-70-80-90 [°C]
- Concentración: 0.125-0.250-0.5-1-2 [molar]
- Caudal: 1-2.5-5-10-20-25 [cc/min]
- Humedad relativa: 40-60-85-100 [%]

El análisis del comportamiento de estos parámetros son el objetivo principal de éste proyecto, tanto en las curvas de polarización, como en el capítulo posterior, la comparativa con el modelo 1D+1D simplificado.

Para la MEA utilizada (especificada en el capítulo anterior), los valores de la tensión en circuito abierto han variado entre 0.7-0.6 V, por lo que la mayoría de los experimentos han sido inicializados en un valor de 0.65 V. A partir de este valor, se ha ido disminuyendo en 0.05 V/punto hasta un valor final variable entre 0.15-0.05 V. Se ha variado el valor de las tensiones finales debido a que con el paso de los experimentos se observó que la membrana se dañaba para tensiones tan débiles.

Para realizar todo el análisis de datos de los experimentos obtenidos en FuelCell, se ha usado Matlab para hacer la representación gráfica.

3.3 Influencia de los parámetros en las DMFC's

Con el fin de realizar un análisis consistente del efecto de los diferentes parámetros influyentes en la caracterización, se va a utilizar la ecuación de Butler-Volmer para la corriente, adaptada al modelo cinético de Meyers & Newman para la oxidación de metanol utilizando un catalizador de Pt-Ru[12]

$$i = \delta_{acl} (a i_0)_a \frac{\kappa C_{m,acl} e^{\left(\frac{\alpha_a F}{RT \eta_a}\right)}}{C_{m,acl} + \lambda e^{\left(\frac{\alpha_a F}{RT \eta_a}\right)}} \quad (12)$$

donde δ_{acl} es el espesor de la capa catalizadora en el ánodo, a_a es el área efectiva de la capa catalizadora en el ánodo por unidad de volumen, $i_{0,a}$ es la densidad de corriente intercambiada en la reacción en el ánodo, $C_{m,acl}$ es la concentración molar en la capa catalítica, α_a es el coeficiente de transferencia en el ánodo, κ y λ son 2 coeficientes experimentales ajustados, η_a es el sobrepotencial en el ánodo, F es la constante de Faraday, R la constante universal de los gases y T la temperatura.

El término $i_{0,a}$ viene dado por la expresión

$$i_{0,a} = i_{0,a}^{ref} e^{\left[\frac{35570}{R} \left(\frac{1}{353} - \frac{1}{T}\right)\right]} \quad (13)$$

siendo $i_{0,a}^{ref}$ la densidad de corriente de referencia a 353 K. De tal forma que la ecuación (12) describe la transición cinética de primer orden para bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, a orden cero para altas concentraciones de metanol y bajos sobrepotenciales. Esto es una consecuencia directa durante el paso del metanol a través de los canales de la pila. Se debe a que el ratio de oxidación electroquímica de metanol está determinado principalmente por la desorción de las moléculas reactivas en la capa catalizadora, excepto para altas densidades de corriente, cuando el transporte difusivo de la superficie catalizadora se convierte en el paso determinante de la velocidad. Es por esto que el comportamiento en el interior de la pila no es homogéneo.

Las curvas de polarización y de potencia que se obtienen en el software representan un valor medio de los distintos comportamientos en cada tramo de los canales, por lo que puede ser un trabajo futuro, el tratar de cuantificar esas fluctuaciones que determinan el valor medio. Actualmente un método que se utiliza consiste en celdas segmentadas, donde se realizan mediciones de cada segmento y se aplica el análisis estadístico requerido.

3.3.1 Influencia de la variación de temperatura

La temperatura donde principalmente tiene un papel importante es en la activación de las reacciones electroquímicas. Como se pudo comprobar anteriormente en la ecuación (12), cuanto más aumente la temperatura, más disminuirá la dificultad de producirse la reacción y en su defecto, también disminuirán las pérdidas de activación. Ahora bien, el efecto de incrementar la temperatura será válido mientras no sobrepase temperaturas próximas a los 100°C, dado que al ser una disolución acuosa, podrían aparecer mezcla de fases en las diferentes capas, causa de un aumento de pérdidas. En todos los experimentos se alimenta el cátodo con 2 l/min de oxígeno y una humedad relativa del 100%.

En las figuras 3.3 y 3.4, se muestran las curvas de polarización y de potencia para una concentración de 0,5 molar y para dos caudales distintos, 5 y 10 cc/min. En las figuras 3.5 y 3.6, se muestra el mismo experimento pero para 1 molar. Ambos experimentos se han realizado para el rango de temperaturas 60-70-80-90°C. Se puede ver claramente el efecto antes mencionado, donde según se aumenta la temperatura, se acelera la activación de las reacciones dando lugar a reacciones cinéticas más rápidas.

Ahora bien, en las figuras 3.5 y 3.6, para el caso de 90°C, se puede ver como el comportamiento no varía hasta 0.4 V y a partir de ahí, se produce un aumento notorio de la resistividad dando lugar a unas pérdidas superiores y en su defecto, a un peor rendimiento.

Como se verá en el siguiente apartado, la temperatura también afecta a los sobrepotenciales tanto del ánodo como del cátodo de forma proporcional. La reflexión que se hace referente a este fenómeno, es que según se aumenta la temperatura si que aumentan estos sobrepotenciales, pero a su misma vez la intensidad de referencia (13). El resultado que se obtiene es que influye más el aumento de la intensidad de referencia (13), que hace que decrezca el logaritmo, y a su vez contrarresta el efecto de la caída de potencial.

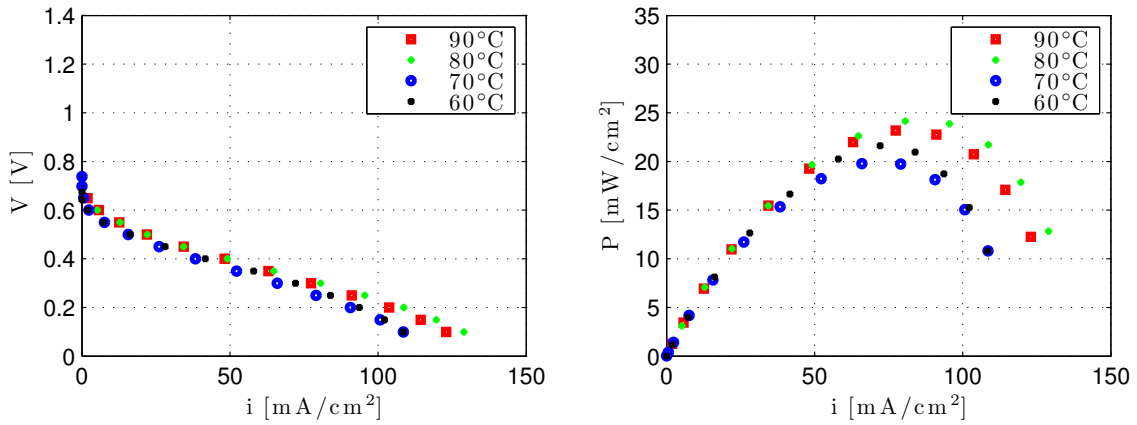


Figura 3.3: Influencia de la temperatura representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 5cc/min.

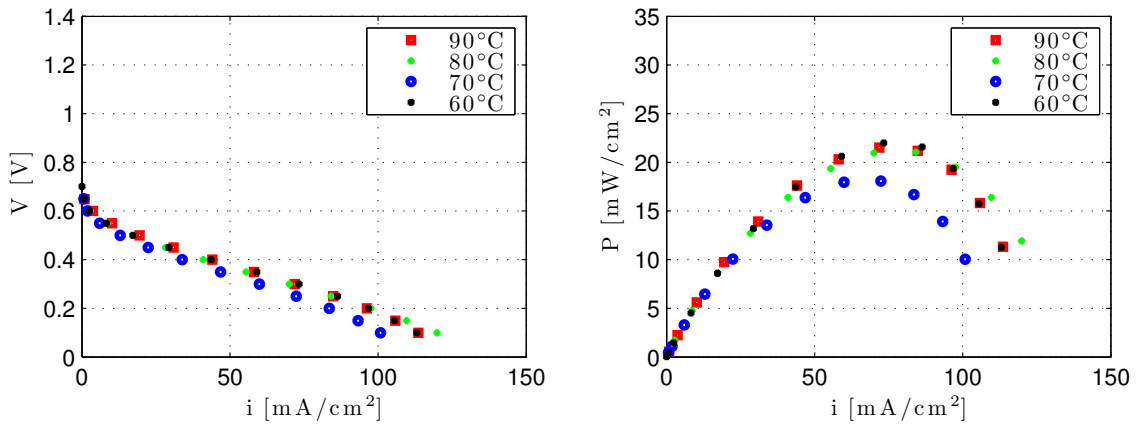


Figura 3.4: Influencia de la temperatura representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 10cc/min.

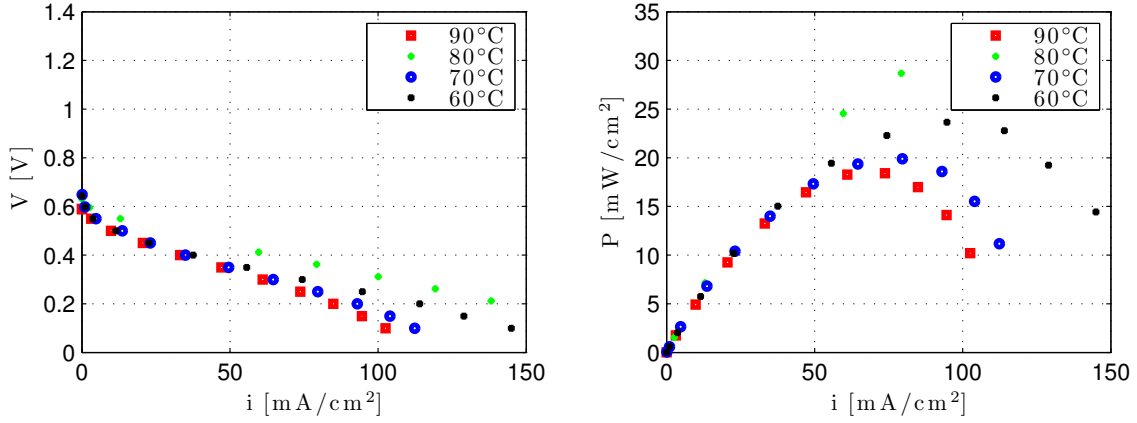


Figura 3.5: Influencia de la temperatura representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 5cc/min.

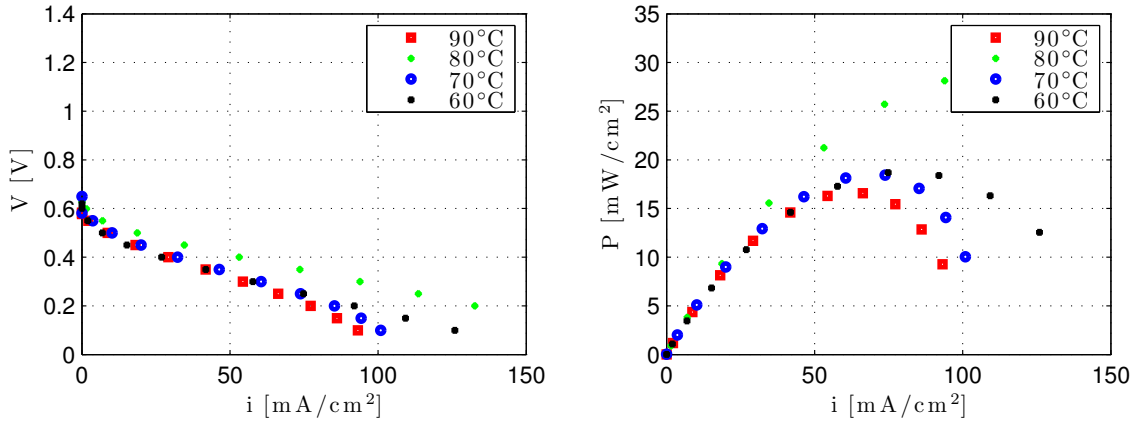


Figura 3.6: Influencia de la temperatura representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 10cc/min.

3.3.2 Influencia de la variación de la concentración

La concentración de combustible es un parámetro que influye en la electroquímica de la pila que afecta al sobrepotencial en el ánodo y en el efecto del crossover. En cambio, la concentración de oxígeno es un parámetro que influye en el sobrepotencial del cátodo. El efecto del crossover se verá que afecta principalmente a bajas corrientes.

En primera aproximación se puede decir que el flujo de metanol a través de la membrana está determinado localmente por el valor de la concentración local de metanol [12]. Por lo que obteniendo la ecuación del sobrepotencial (14) en el ánodo, que se traduce como un parámetro de caída de potencia, se tiene

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \left[\frac{C_{m,act} i}{\delta_{act} (ai_0)_a \kappa C_{m,act} - \lambda i} \right] \quad (14)$$

De esta forma es fácil ver que según se disminuye la concentración de metanol que llega a la capa catalítica del ánodo, el denominador del logaritmo neperiano toma valores próximos a cero. Esto se traduce en un aumento del valor de las pérdidas de activación, por lo que se puede ver un claro efecto de la concentración para éste caso. Del mismo modo, se obtiene el sobrepotencial en el cátodo (15), que depende directamente de la concentración de oxígeno y del flujo de metanol, se tiene

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln \left[\frac{6FN_m C_{O_2,ref}}{\delta_{acl} (ai_0)_c C_{O_2,ccl}} \right] \quad (15)$$

Donde se puede ver, que cuanto mayor sea la concentración de oxígeno en la capa catalítica del cátodo, menor serán las pérdidas en el cátodo.

Como el flujo de metanol $N_m = \frac{i}{6f} + N_{cross}$ para un valor de oxígeno fijo, según se aumente el flujo de metanol, aumentarán las pérdidas y el crossover.

Sin embargo, como se ha visto en el apartado anterior, la temperatura es un factor influyente en la concentración que llega a las capas catalítica, por lo tanto para poder establecer un régimen de actuación eficiente se deben modificar ambas variables conjuntamente.

Como se ha mencionado, el efecto del crossover es un fenómeno que afecta en el funcionamiento adecuado de la pila de metanol. Como la membrana no es impermeable al agua, y el agua que se inyecta contiene metanol diluido, el efecto que se produce del crossover resulta en las moléculas de metanol arrastradas que atraviesan la membrana y una vez llegan al cátodo reaccionan. De esta forma en el cátodo aparece una intensidad parásita que no se ha podido aprovechar para generar electricidad, definida como:

$$i_p = 6FN_{cross} \quad (16)$$

donde el efecto directo es debido a la permeabilidad de la membrana al metanol.[12]

El transporte a través de la membrana se realiza mediante mecanismos de difusión molecular, gradientes de presión (que en nuestro caso no ha influido) y por efecto electro osmótico. Asumiendo entonces que el gradiente de presión no afecta en el análisis realizado, la expresión para el flujo de crossover será:

$$N_{cross} = n_d^m \frac{i}{F} - D_{m,mem}^{eff} \left. \frac{dC_m}{dy} \right|_{mem} \quad (17)$$

donde n_d^m son el número de moléculas arrastradas debido al movimiento de iones de hidrógeno, y $D_{m,mem}^{eff}$ es el coeficiente de difusión efectivo de metanol en la membrana, independiente de la concentración. Entonces, una aproximación al término difusivo del flujo de metanol es

$$-D_{m,mem}^{eff} \left. \frac{dC_m}{dy} \right|_{mem} \approx D_{m,mem}^{eff} \frac{C_{m,acl}}{\delta_{mem}} = N_{cross,D} \quad (18)$$

donde se puede ver que en caso de aumentar la concentración de metanol en la capa catalítica del ánodo, aumenta el crossover, y en su defecto, las pérdidas de activación a bajas corrientes.

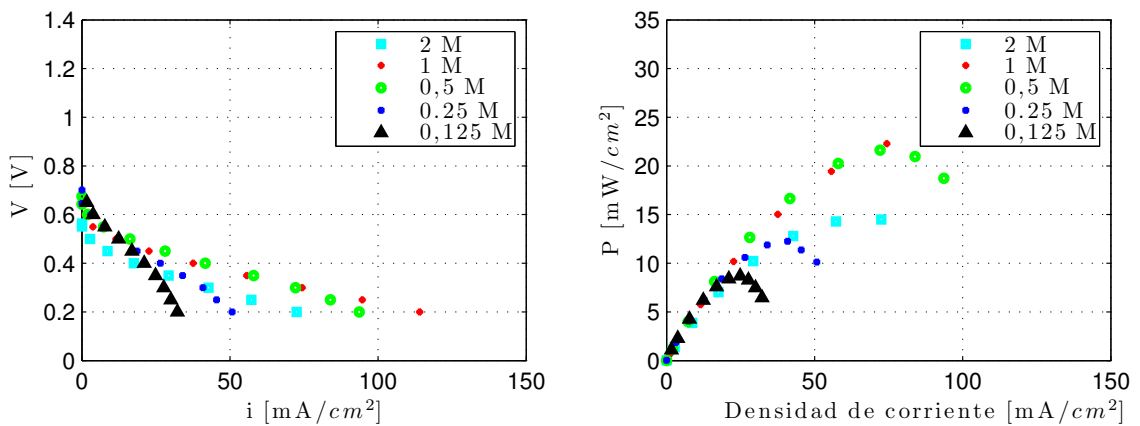


Figura 3.7: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 60°C.

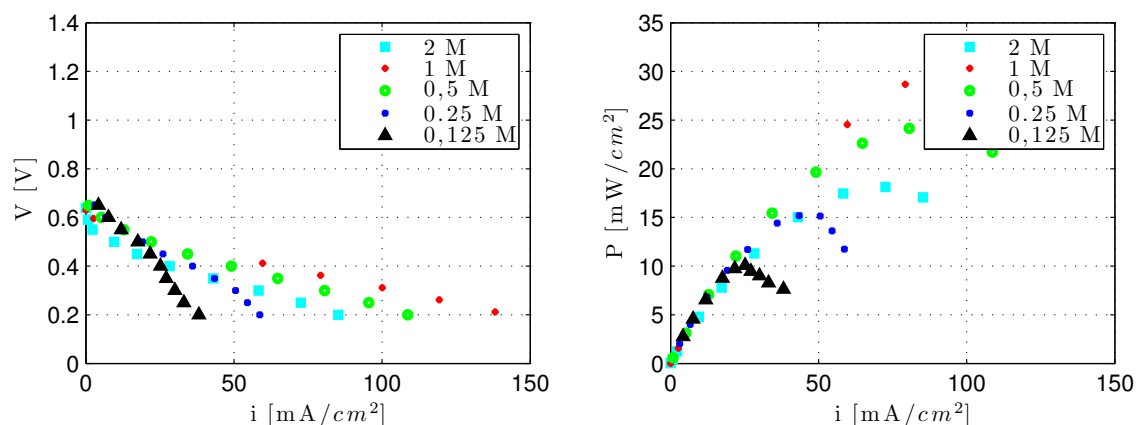


Figura 3.8: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 80°C.

En todos los experimentos se alimenta el cátodo con 2 l/min de oxígeno y una humedad relativa del 100%.

Como se observa en las figuras 3.7 y 3.8, se han obtenido las curvas de polarización y potencia para las concentraciones 0.125-0.25-0.5-1-2 molar, a temperaturas de 60-80°C y a 5 cc/min, tratando de mostrar la influencia de la concentración manteniendo los demás parámetros constantes.

Se puede ver claramente que la diferencia entre bajas concentraciones y altas concentraciones es bastante clara, como analíticamente se ha obtenido, mayores corrientes a mayores concentraciones.

El punto de inflexión en este apartado viene al comparar la curva de 2M con la de 0.5M y 1M, dado que se ve una diferencia clara en las pendientes y en la tercera región de sus respectivas curvas de polarización. Este fenómeno, conduce a barajar diferentes hipótesis que pueden suceder a partir de cierta concentración, es decir, que a partir de ciertos valores de concentración, tanto en la capa catalítica como en la membrana, no se admitan más moléculas de combustible. Esta hipótesis es consistente en cuanto a todos los experimentos que se ha realizado como se puede ver en el Anexo I, donde para velocidades de 10cc/min y 20cc/min, se repite éste fenómeno. No obstante, cabe resaltar, que pasado este límite, el comportamiento empeora bastante, pues según se comprobó, la curva de polarización de 2M da un peor comportamiento en todos los experimentos que la curva de 1M.

La otra hipótesis barajada, es el ya comentado efecto del crossover, donde se ve que la intensidad parásita se ve aumentada según se aumenta la concentración que atraviesa la membrana. Esto es un efecto que afecta en el comportamiento de la pila impidiendo que está trabaje en un punto de funcionamiento óptimo. Éste fenómeno tiene mucha influencia en los momentos iniciales de los experimentos, prácticamente para circuito abierto y bajas densidades de corriente. Hay que tener en cuenta, en los experimentos donde se ha tratado de “forzar” la membrana programando como tensión final 0.05V, también es consistente la hipótesis de que el crossover aumenta en esa región.

3.3.3 Influencia de la variación del caudal

Debido al estudio realizado combinando los efectos de las diferentes temperaturas, concentraciones, y ahora caudal, hace que en consecuencia aparezca un punto característico en las curvas de polarización, mediante el cual hace que la tensión caiga bruscamente tendiendo a 0. Este punto está definido como intensidad límite, y sería el punto donde se entraría en la región III. Por lo tanto, se puede decir que en primera aproximación, podrá determinar el orden de las pérdidas por transporte de masa.

El punto donde se alcanza dicha intensidad límite, suele darse para una concentración que en la capa catalítica es nula debido al máximo flujo que se admite. Por lo tanto, se estaría estableciendo el punto de densidad de corriente máxima a que sería capaz de producir la pila en dichas condiciones.

Se han realizado ensayos para las concentraciones 0.125-0.25-0.5-1-2 M a 60 y 80°C como parámetros constantes, para los caudales 1-2.5-5-10-25 cc/min y en todos los experimentos se alimenta el cátodo con 2 l/min de oxígeno y una humedad relativa del 100%, de tal forma que en todos los ensayos se ha visto un comportamiento parecido para altas y bajas concentraciones.

Como se puede ver en las figuras 3.9 y 3.10, la pendiente para cada caudal cambia no muy bruscamente hasta 0.2V. Este fenómeno se puede apreciar en todas las curvas de polarización obtenidas, por lo que se podría decir que 0.2V sería la tensión límite por la cual un célula de combustible no va a ser capaz de dar más corriente en buenas condiciones.

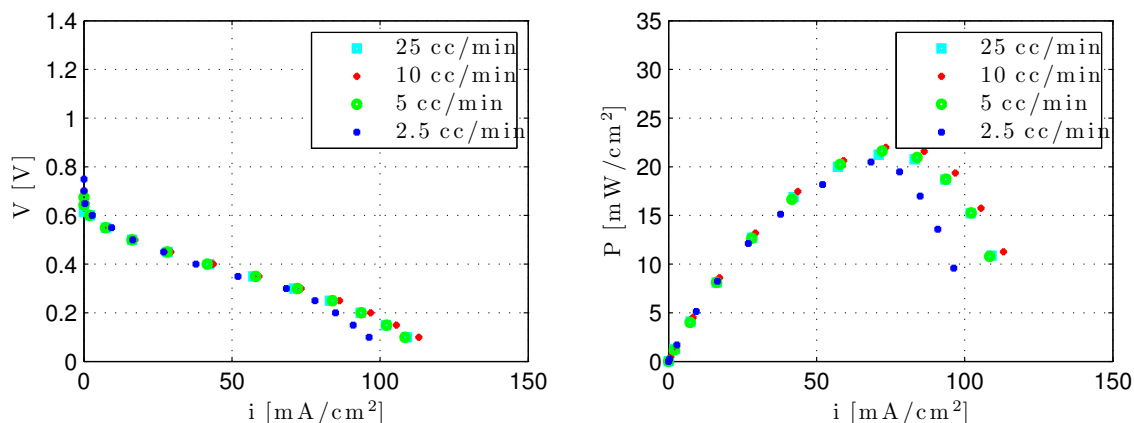


Figura 3.9: Influencia de la variación del caudal representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 60°C.

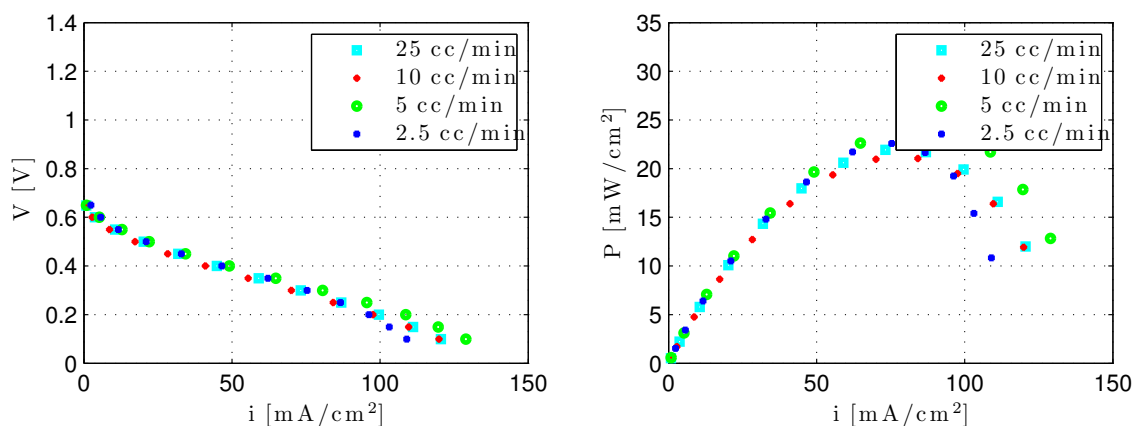


Figura 3.10: Influencia de la variación del caudal representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 80°C.

Para altas concentraciones, ha ocurrido el fenómeno que se comentó en el apartado anterior, siendo las curvas obtenidas en 2M y 1M muy parecidas (se pueden ver en el Anexo I). En cuanto a los caudales, también se aprecia un comportamiento parecido en estas curvas. Se puede ver como entre 5-10cc/min el comportamiento no difiere mucho, mientras que para 25cc/min ha decaído mucho. La hipótesis más consistente que se puede concluir, es que para ciertos niveles de concentración, según se aumenta el flujo, se aumenta la cantidad de metanol que a partir de cierto punto no se puede consumir debido a que gran parte del combustible se consume en el canal. En su defecto, como se puede ver en las figuras A.9, A.10, A11 y A12 del Anexo I, para bajas concentraciones el aporte combustible es más difícil debido a la baja concentración de combustible, y por tanto, la corriente límite se da antes.

La influencia de la temperatura ha sido totalmente consistente en estos experimentos. Esto se puede comprobar fácilmente verificando la curva de potencia para todos las

pruebas realizadas, aprobando que para 80°C el punto de potencia máxima es mayor al de 60°C. No obstante, una observación interesante que aparece, es que el punto de potencia máxima a 60 y 80°C, es bastante mayor para altas concentraciones (del orden de 10-15mW/cm² entre ambas temperaturas) que para bajas concentraciones (del orden de 4mW/cm² entre ambas temperaturas), lo cual verifica que existe una temperatura entre 75-85°C donde se podría hallar la temperatura óptima de operación.

3.3.4 Influencia de la variación de la humedad relativa en el cátodo

Variando la temperatura entre el ánodo y el cátodo se logra tener controlada la humedad relativa existente en la membrana. El contenido en humedad de una membrana tiene una problemática asociada a la conductividad de esta, y por ende, a las pérdidas resistivas. Si el electrolito no contiene humedad suficiente, su resistividad aumenta, de tal forma que llegará un punto en el que la conductividad decrecerá a 0. Un exceso de agua también resultaría perjudicial para la pila como un defecto, ya que en este caso, se inundaría la membrana, bloqueando los poros de los electrodos y los serpentines de las placas bipolares.

Se han realizado experimentos a distintas humedades relativas 40-60-85-100% variando el caudal de oxígeno en el cátodo para comprobar el comportamiento de la membrana. Las demás variables son constantes, 1M y 10cc/min.

Como se puede ver en la figura 3.11, para una humedad relativa muy baja, el comportamiento en la membrana corresponde a mejores prestaciones para bajos caudales en el cátodo. Sin embargo, si se observa la figura 3.12, este comportamiento se invierte, de modo que con una humedad relativa del 100%, las curvas de polarización dan resultados más favorables para caudales de oxígeno en el cátodo elevados.

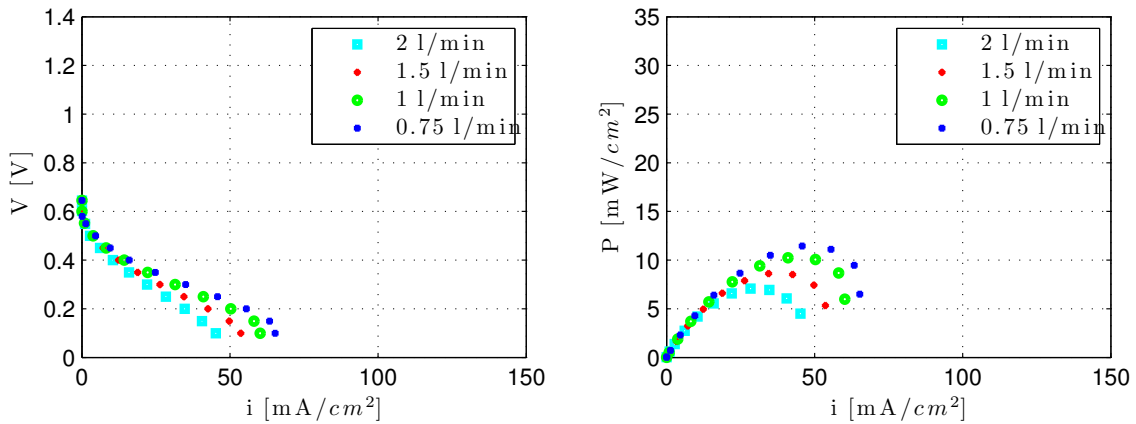


Figura 3.11: Influencia de la humedad relativa representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 40% de humedad relativa, 10cc/min y 1M.

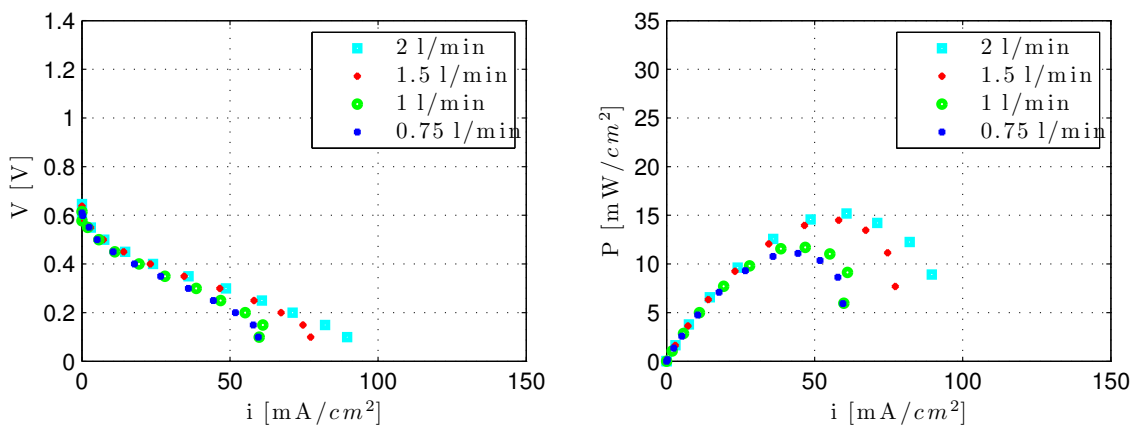


Figura 3.12: Influencia de la humedad relativa representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 100% de humedad relativa, 10cc/min y 1M.

Por tanto, una explicación de este fenómeno se debe a que manteniendo la humedad relativa baja, la resistividad de la membrana aumenta cuando se suministra mucho oxígeno, por el secado que produce de la membrana. Como se pudo ver en el Capítulo II, si se disminuye λ (efecto que se produce cuando se disminuye la humedad relativa), disminuye la conductividad, o en su defecto, aumenta la resistividad. En cambio, para humedades relativas altas, la membrana está bien hidratada, y por tanto puede usar todo el oxígeno para poder mantener las reacciones electroquímicas rápidas. Aunque se corre un riesgo cuando se trabaja con una humedad relativa del 100%, dado que puede inundarse la capa catalítica del cátodo dificultando las propiedades del transporte, y en consecuencia aumentando las pérdidas.

Si se analizan las curvas representadas en las figuras 3.11 y 3.12, se puede decir que existirá una humedad relativa entre el 85 y el 100% donde la membrana tenga la hidratación óptima.

En todos los experimentos que se han realizado para analizar la influencia de cualquiera de los parámetros anteriormente discutidos, se ha suministrado un caudal de oxígeno en el cátodo de 2l/min y se ha mantenido una humedad relativa del 100% debido a su buen funcionamiento. Sin embargo, contrastando con otros experimentos, el punto óptimo de suministro de oxígeno se halla en 1l/min.

Comparativa de los resultados experimentales con el modelo 1D+1D

4.1 Descripción de la modelización

El modelo usado para comparar los ensayos realizados en el laboratorio es un modelo 1D+1D simplificado, que fue presentado en un Proyecto de Fin de Carrera anterior. [13]

La simplificación llevada a cabo consiste en dividir el canal en pequeños segmentos y en cada segmento, realizar todos los cálculos en una sola dirección transversal. Antes de realizar los cálculos del siguiente segmento, se actualiza el valor de la concentración en el canal teniendo así un modelo 1D+1D.

Para tener en cuenta los efectos 2D del canal-costilla, se usa un factor de smoothing. Consiste en un factor corrector que simplifica los efectos que produce la costilla durante el transporte de fluido, donde se generan zonas de distinta concentración de metanol en las capas catalíticas.

Este modelo se basa en la simplificación de modelos más complejos desarrollados en el departamento. Estos modelos estudian en detalle la estructura de la capa porosa comprimida [14] y el flujo a través de ésta [15].

En la figura 4.1 se muestran esquemáticamente los dominios del modelo utilizado para la programación, con todas las partes que lo forman.

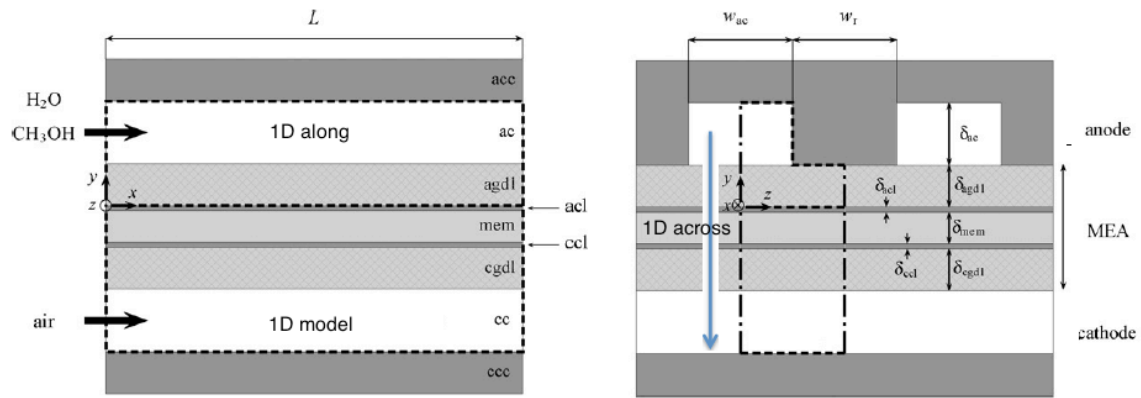


Figura 4.1: Esquema de los dominios cubiertos por la modelización del modelo 1D mostrando sus sistema de ejes de coordenadas y sus respectivas variables.[12 adaptada]

Partes del modelo:

- Ach: Canal del ánodo
- Agdl Capa difusora de gases del ánodo
- Acl: Capa catalítica del ánodo
- Mem: Membrana
- Ccl: Capa catalítica del cátodo
- Cgdl: Capa difusora de gases del cátodo
- Cch: Canal del cátodo
- Acc: Plato bipolar del ánodo
- Ccc: Plato bipolar del cátodo

4.2 Análisis comparativo de resultados

En la modelización se ha tratado de realizar prácticamente los mismos experimentos que se llevaron a cabo en el laboratorio con el objetivo de dar consistencia a las hipótesis barajadas sobre los diferentes fenómenos que han ido apareciendo durante los experimentos.

Se ha operado de la misma forma, tratando de buscar soluciones estacionarias manteniendo todas las variables constantes excepto una, que se ha variado para ver su efecto. Los tres parámetros variables son la temperatura, el caudal de combustible y la concentración de combustible.

4.2.1 Influencia de la temperatura entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos

Como se muestra en las figuras 4.2 y 4.3, el comportamiento de los experimentos es prácticamente igual al del modelo 1D+1D simplificado. Cabe a destacar que las pendientes en la Región II son las mismas, por lo que las resistividades ofrecidas serán de valores parecidos. No obstante, en los ensayos se ha dado con dos fenómenos que difieren del modelo 1D+1D simplificado. El primero de ellos es la densidad de corriente límite, que en la figura 4.3 del modelo 1D+1D simplificado empieza a decaer bruscamente a partir de 0,25V entre 90 y 130 mA/cm² para todas las temperaturas mientras que en los experimentos, se aprecia una variación en la pendiente muy lenta de forma que no existe el cambio de comportamiento brusco. Que el final no sufra un cambio brusco es más típico en concentraciones más elevadas, debido a que se tiene más combustible, aunque dependiendo del caudal, entra en juego el crossover. El segundo fenómeno, es que la curva de 90°C está por debajo de la de 80°C, lo cual violaría la teoría previamente expuesta. Una posible explicación, es que al si se tiene una disolución acuosa y se está muy próximos a 100°C, exista una pequeña mezcla de fases que hace que se convierta en pérdidas.

En las figuras 4.4 y 4.5 con mayor concentración, se observa que la intensidad límite se alcanza a 0.15V y en un rango de densidades de corriente superior, pues al ser el doble la concentración, el número de electrones que pueden generar corriente es el doble, aunque por otros efectos no generen corriente de forma proporcional. El efecto principal en este caso, el crossover, se puede ver claramente que aumenta con la temperatura. Esto es debido a la permeabilidad que muestra la membrana. [16]

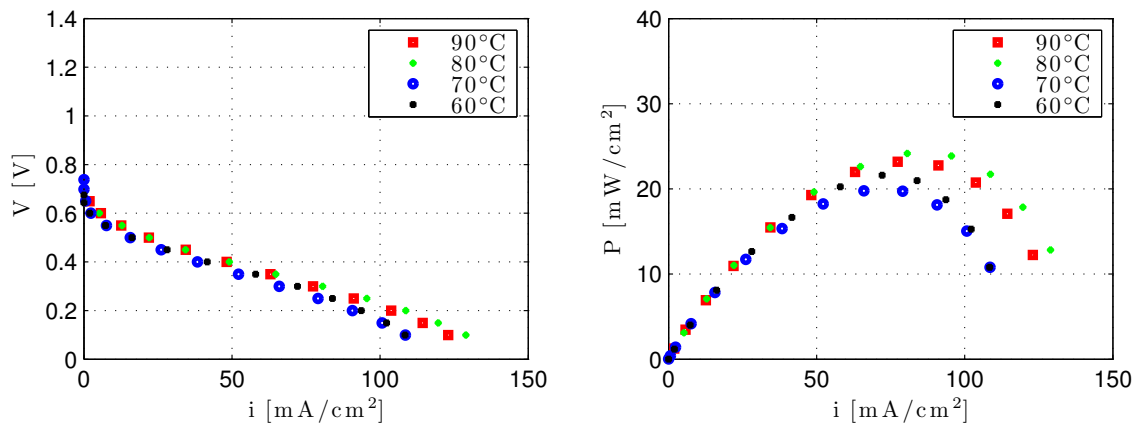


Figura 4.2: Influencia de la temperatura en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 5cc/min.

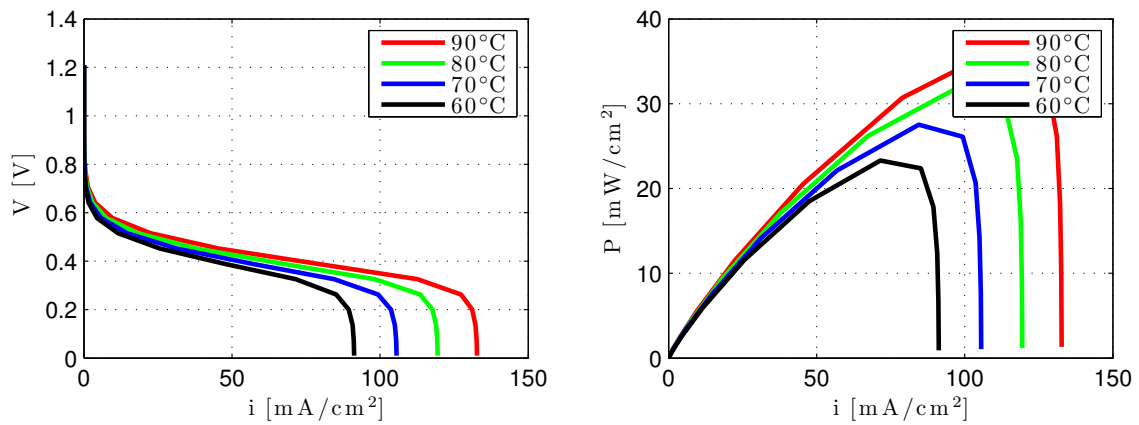


Figura 4.3: Influencia de la temperatura del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 5cc/min.

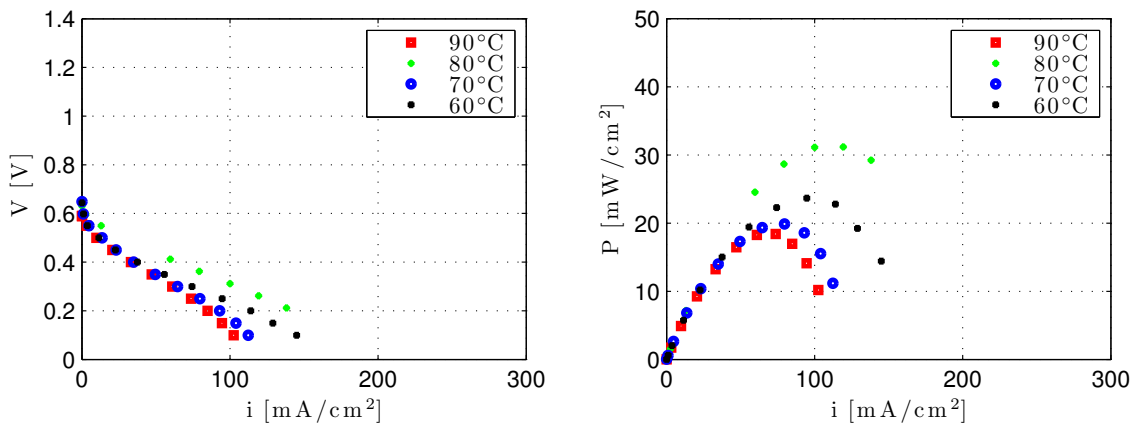


Figura 4.4: Influencia de la temperatura en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 5cc/min.

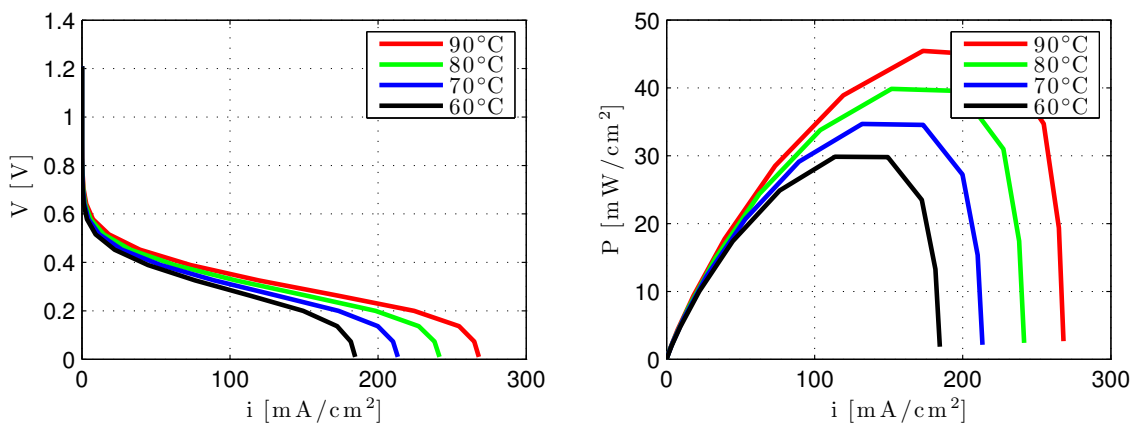


Figura 4.5: Influencia de la temperatura del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 5cc/min.

4.2.2 Influencia de la concentración entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos

La primera diferencia, según se puede ver en las figuras 4.6 y 4.8 analizando las curvas de los experimentos y analizando las figuras 4.7 y 4.9 analizando las curvas del modelo 1D+1D simplificado, se observa que experimentalmente las concentraciones a 1 y 0,5M son mayores que las de 2M a diferencia del modelo teórico. Para ambos casos, tanto en el resultado de los experimentos como en el del modelo 1D+1D simplificado, se ve claramente como para bajas densidades de corriente, tienen mejor comportamiento las curvas de bajas concentraciones. Esto es debido al crossover, que es mayor en altas concentraciones en la capa catalítica del ánodo. Se debe a que para altas concentraciones y bajas densidades de corriente, la diferencia de concentración que hay entre el canal y la capa catalítica del ánodo es mayor para altas concentraciones que para bajas. No obstante, para altas concentraciones, la curva decae mucho más en la región II incluso llegando a ser despreciables las pérdidas de transporte de masa en la

región III, no viendo el cambio de pendiente brusco en la región III de la curva de polarización. [16] Esto último es consistente y ocurre tanto en el modelo experimental como en el 1D+1D simplificado.

Otra vez más, se puede apreciar claramente la influencia de la temperatura con esos incrementos en las densidades de corriente tras aumentar la temperatura de operación.

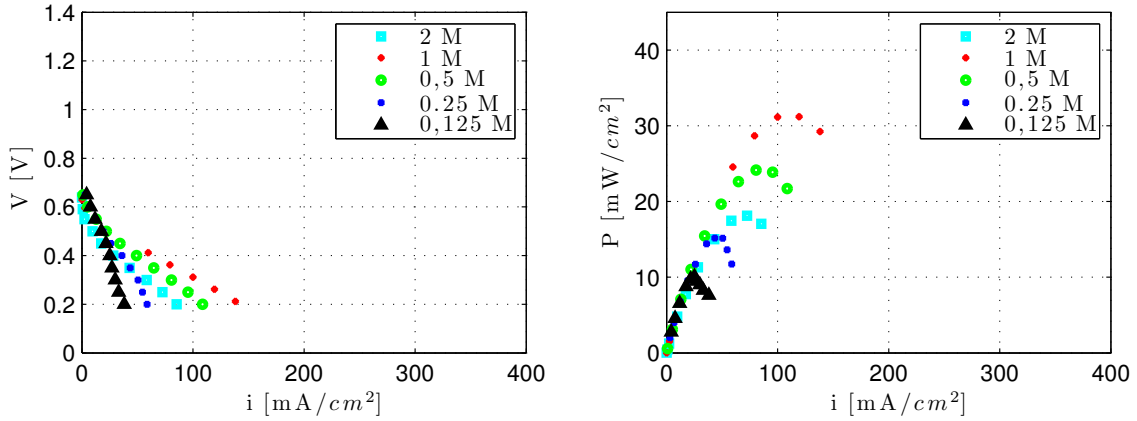


Figura 4.6: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 80°C

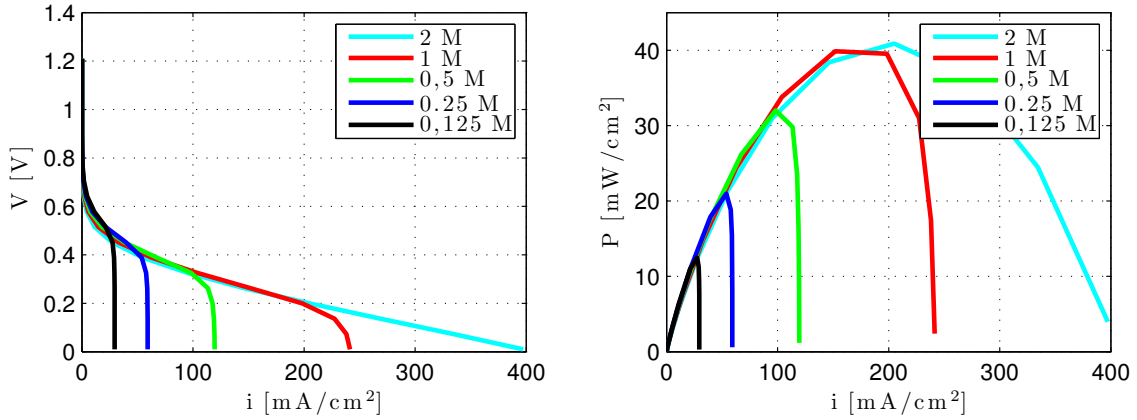


Figura 4.7: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 80°C

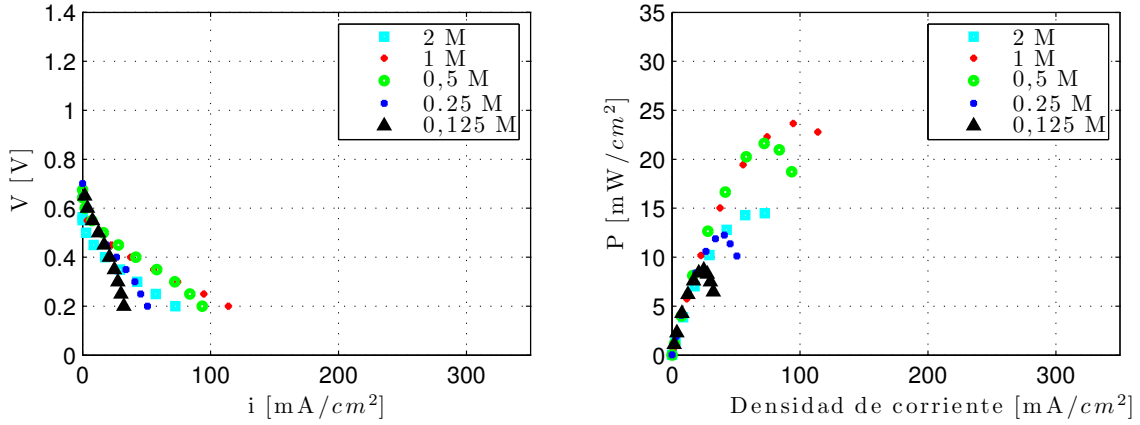


Figura 4.8: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 60°C

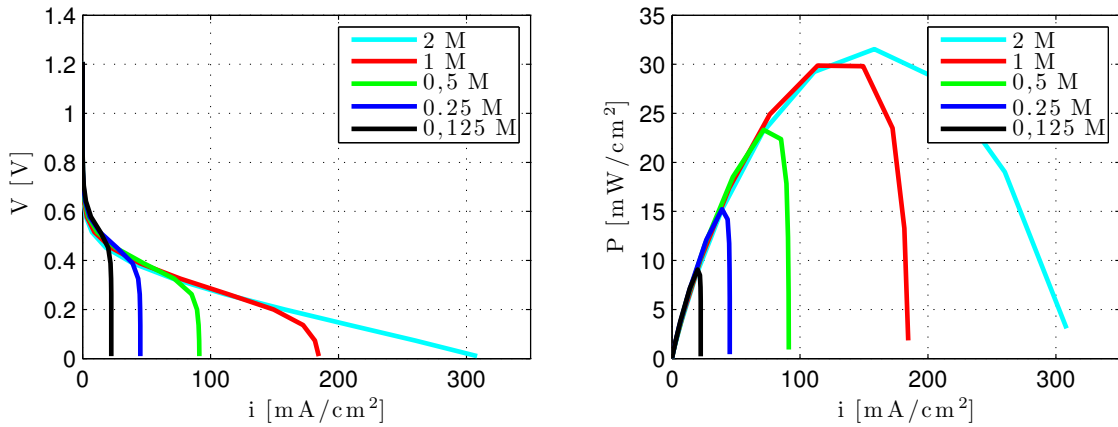


Figura 4.9: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 5cc/min y 60°C

El comportamiento que se analiza en el experimento mostrado en las figuras 4.10 y 4.11 está relacionado con el límite de la membrana de la pila. Teóricamente, a 10cc/min y 80°C debería de llegar al funcionamiento óptimo de esa membrana.[12] Sin embargo, se puede apreciar con claridad que es prácticamente igual que el caso anterior, a 5cc/min. Esto lleva a pensar que esta membrana haya establecido un punto en el que por más que se sigan variando parámetros, ésta no mejorará su comportamiento.

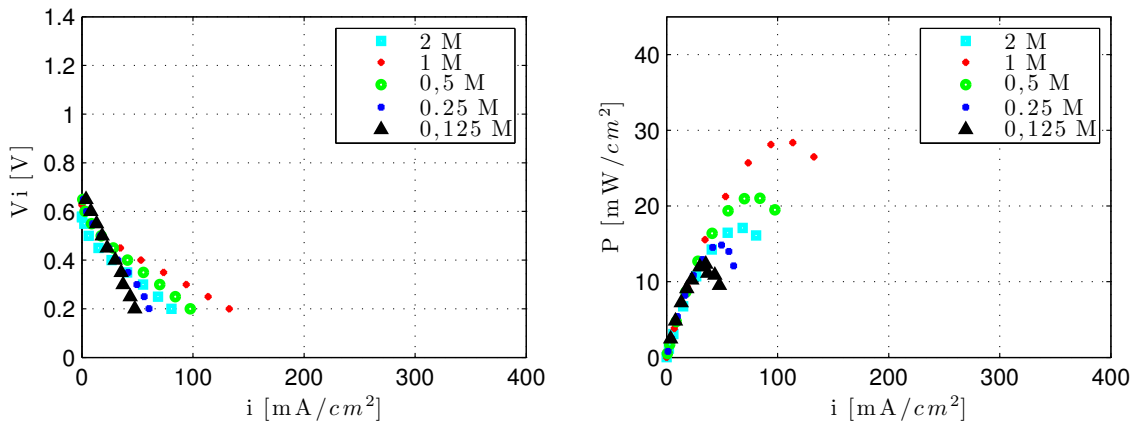


Figura 4.10: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 80°C

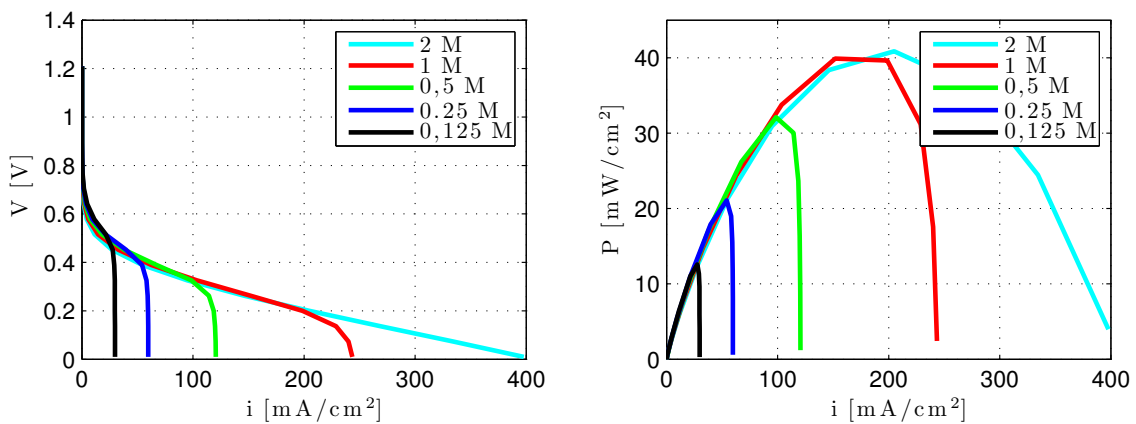


Figura 4.11: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 80°C

4.2.3 Influencia del caudal de combustible entre el modelo 1D+1D simplificado y los experimentos

Como se puede ver en la figura 4.12, para caudales muy elevados y una concentración algo elevada, la respuesta de la pila es bastante pesimista, pues lo que está ocurriendo es que se está saturando de combustible y no es capaz de asimilar todo el metanol suministrado. En cambio, en la figura 4.13 del modelo 1D+1D simplificado, que si se observa la curva de 25cc/min, ocurre de la misma forma, quedando por debajo de la de 5 y 10 cc/min, lo cual hace suponer una hipótesis consistente.

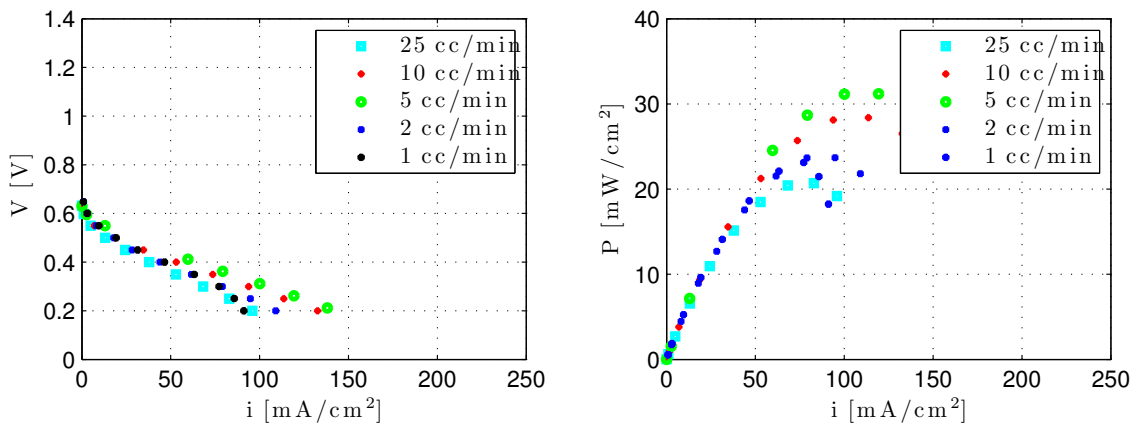


Figura 4.12: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 80°C

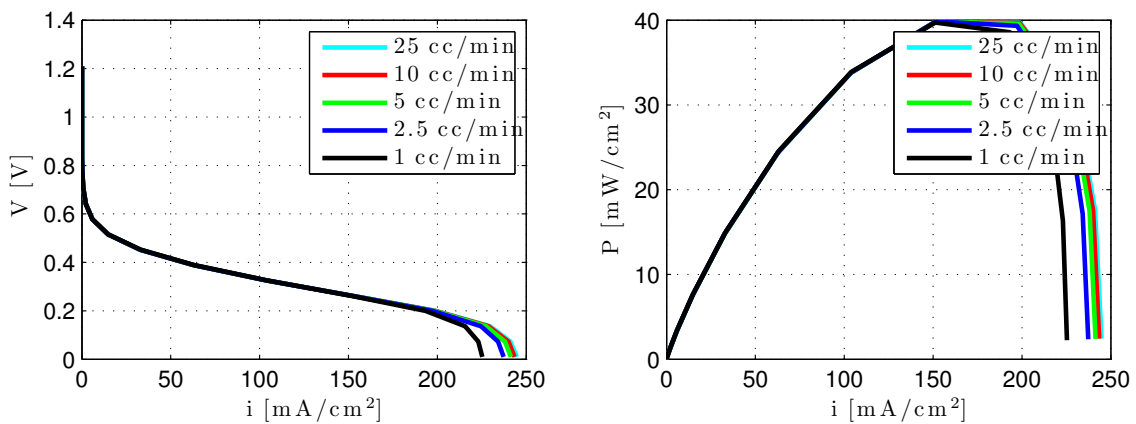


Figura 4.13: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 80°C

Como se puede ver en las figuras 4.14 y 4.15, según se disminuye la concentración, las pendientes de los caudales se vuelven más análogas. Sigue apareciendo la curva de 25cc/min por debajo de la de 10 y de 5 cc/min en los experimentos. El efecto que se produce es la imposibilidad de reaccionar todo el metanol que llega a la membrana. No obstante para este caso, en el modelo 1D+1D simplificado aparece correctamente.

También se puede ver en las figuras 4.16 y 4.17 que la diferencia de temperaturas, marca para ambos modelos una diferencia notable en las densidades de corriente de salida.

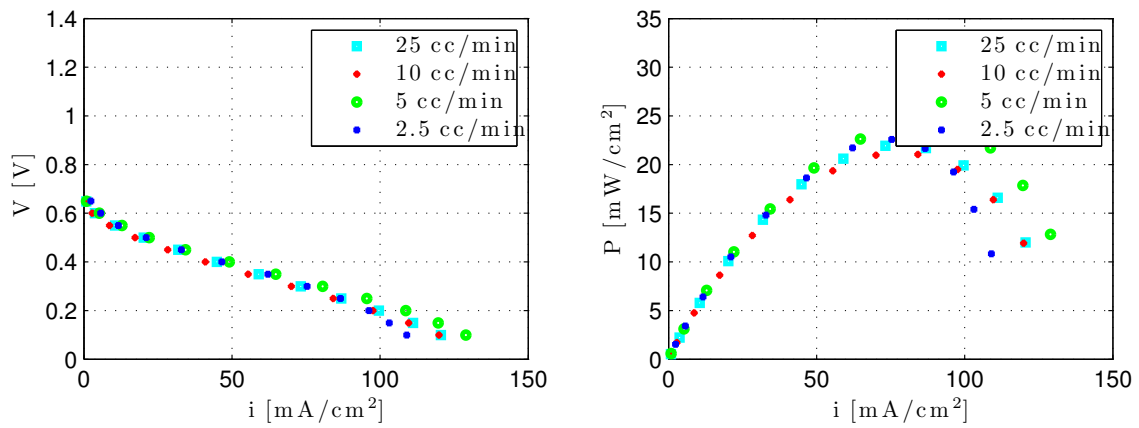


Figura 4.14: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 80°C

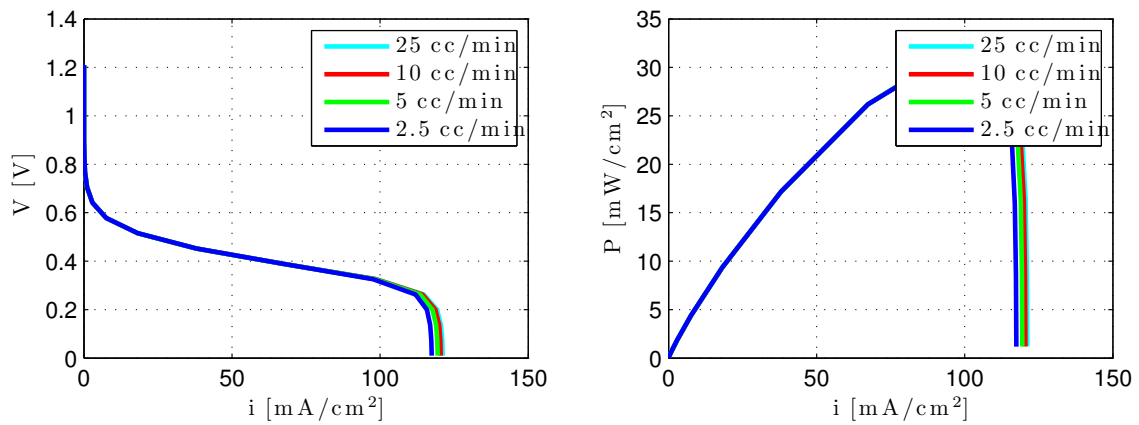


Figura 4.15: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 80°C

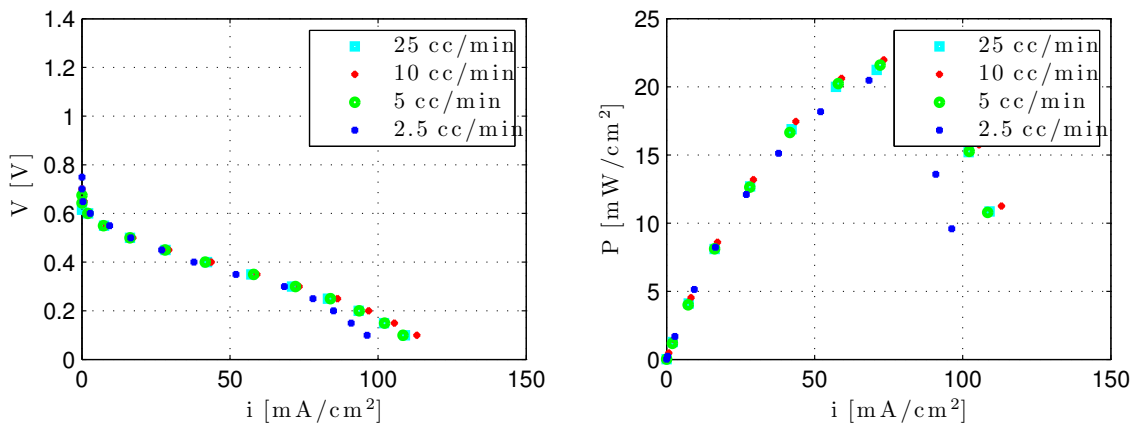


Figura 4.16: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 60°C

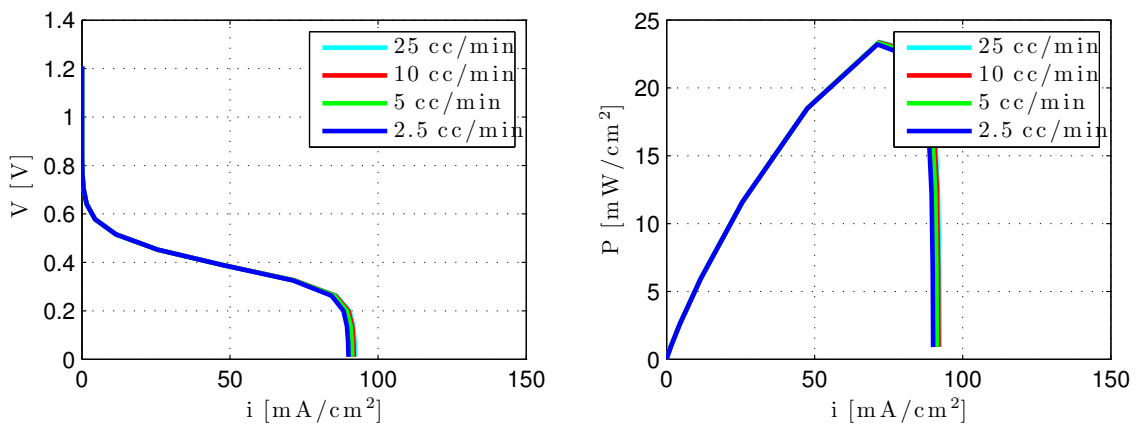


Figura 4.17: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,5M y 60°C

En este experimento se han observado muchas anomalías respecto a la teoría en la que se ha basado la argumentación. Como se muestra en la figura 4.18 y 4.19 la curva de menor caudal corresponde al mejor comportamiento y las curvas de polarización no tienen las 3 regiones bien diferenciadas. El posible argumento se debe a que al tener tan poco contenido de metanol, cuanto más lento haya sido el suministro, más tiempo ha tenido para difundir metanol y reaccionar dando corriente. Ocurre de forma análoga en el modelo teórico, e incluso da densidades de corriente menores. Aun así, son unas condiciones de funcionamiento extremas, pues son los peores resultados que se han obtenido de éste experimento.

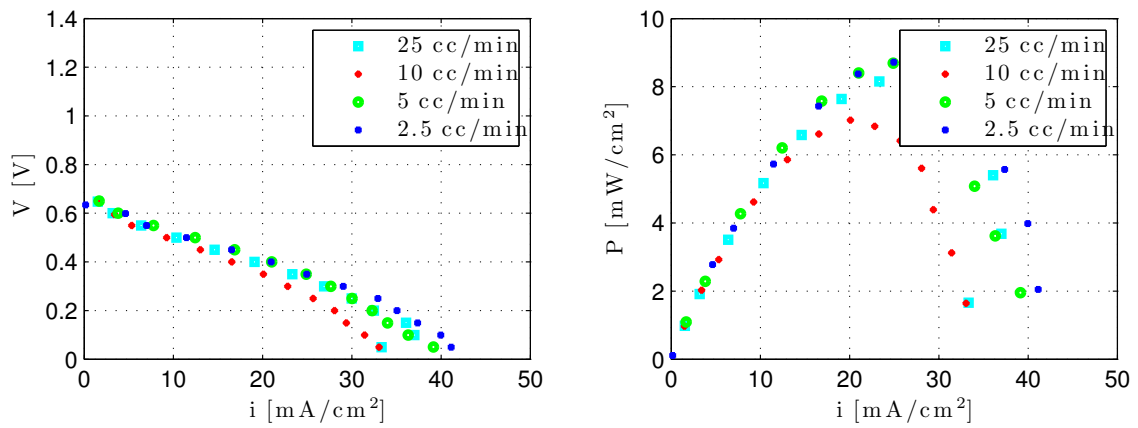


Figura 4.18: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0.125M y 60°C

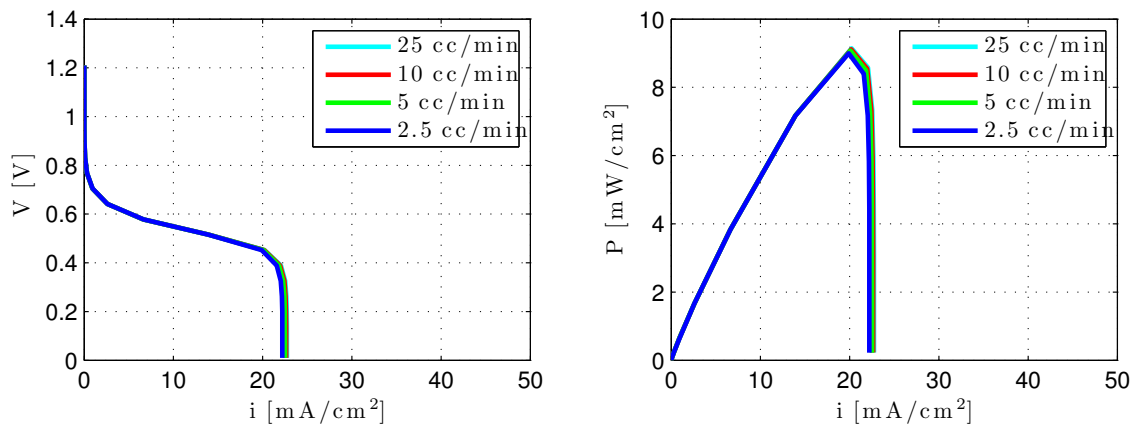


Figura 4.19: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0.125M y 60°C

Conclusiones y trabajos futuros

En el presente Proyecto de Fin de Carrera se han obtenido unos resultados que han permitido hacer ciertas reflexiones sobre los comportamientos de la pila de metanol tratada. Para evaluar la caracterización de la pila, se ha variado la concentración de metanol de la disolución, el caudal de combustible de entrada, la temperatura de la pila y la humedad relativa del cátodo para diferentes caudales de oxígeno con el que se ha alimentado el cátodo.

En primer lugar, se ha observado tras todas las curvas de potencia obtenidas, que las concentraciones que mayores potencias ofrecen son a 1M y 0,5M. Sin embargo, para 0,125M y 0,25M los resultados son muy bajos y con pérdidas elevadas. Por otra parte, la influencia del caudal de combustible también ha demostrado que ofrece un mejor comportamiento para caudales de 10cc/min y 5cc/min. La influencia de la temperatura, ha mostrado claramente que la temperatura de operación de la pila, según los experimentos, se sitúa en torno a 80°C. Como era de esperar, la humedad relativa del 100% hace que el comportamiento de la pila sea óptimo, pues una excelente humidificación es una condición indispensable para un buen comportamiento. Por lo tanto, tras estas premisas, se puede concluir un punto de funcionamiento óptimo, para la MEA que se ha utilizado, operando a 1M, 5cc/min, 80°C y 2l/min de O₂ en el cátodo y un 100% de humedad relativa.

Otra conclusión consistente que se ha observado durante el proceso experimental es la influencia de la hidratación. Al principio se hidrataba la célula 24 horas previas a su ensayo. Para la primera tanda de experimentos se prueba de mantenerla hidratada constantemente. El resultado que se vio fue un aumento de la tensión en circuito abierto y unas densidades de corriente mayores (con sus respectivos aumentos de densidades de potencia). En cambio, se deja secar la pila antes de empezar la segunda tanda y se vuelven a realizar experimentos, con un resultado desfavorable. Por lo que se concluye que la deshidratación total de la membrana es perjudicial para el buen funcionamiento de la pila.

Usando el modelo 1D+1D simplificado se han podido ver las diferencias teóricas y reales del comportamiento de la pila. Se tiene que decir que al ser un modelo matemático, el resultado que ha mostrado ha sido proporcional. Esto quiere decir que según se han aumentado los valores de algunos parámetros, como por ejemplo, la concentración, ha representado curvas muy parecidas pero que han diferido de la realidad. Por lo tanto una mejora que se podría introducir al modelo sería que éste tuviera en cuenta donde los valores máximos en la pila, en función de los componentes de la MEA, empiezan a decaer.

Un trabajo futuro, sería estimar la durabilidad de la MEA. Esta idea viene propiciada porque las dos últimas semanas en las que se repitieron ensayos, la pila daba resultados muy irregulares con curvas de polarización con puntos muy dispares que no se ceñían a la curva típica. Los valores de la tensión en circuito abierto a penas llegaban a 0,5V cuando se ha llegado a 0,85V y las densidades de corriente en el punto de corriente límite no superaban los 50mA/cm², cuando se ha llegado a 140mA/cm².

En los experimentos se ha utilizado un recubrimiento convencional para impedir fugas de temperatura. Se observó que cuando se quitaba la temperatura se mantenía pero había oscilaciones de 2°C. Por lo tanto, un posible trabajo futuro consistiría en cuantificar como afectaría al comportamiento de la pila el mantener lo más uniforme posible la temperatura.

Otro trabajo futuro de cara a obtener el punto de funcionamiento óptimo de ésta MEA, sería tratar de buscar el punto óptimo entre 75-85°C, 5-10cc/min, 85-100% de humedad relativa y entre 0,5-1M con los demás parámetros constantes.

Otros dos trabajos futuros que se recomiendan realizar para un futuro. El primero consiste en un análisis de los productos. Esto sería interesante, pues en el caso de comercializarse, al tener productos contaminantes, tendría que estar acorde a un marco legal. El segundo consiste en realizar un análisis de errores de las curvas de polarización, pudiendo mostrarse en las mismas curvas. De este modo que cuando se realicen comparativas con otras curvas, se sabría si están dentro del mismo rango de operación.

A. Ensayos para hallar las curvas de polarización

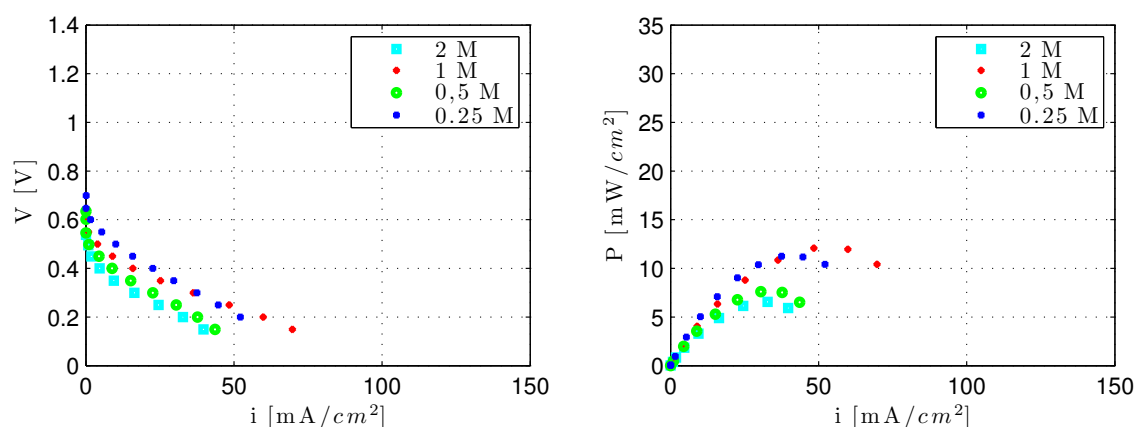


Figura A.1: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 60°C.

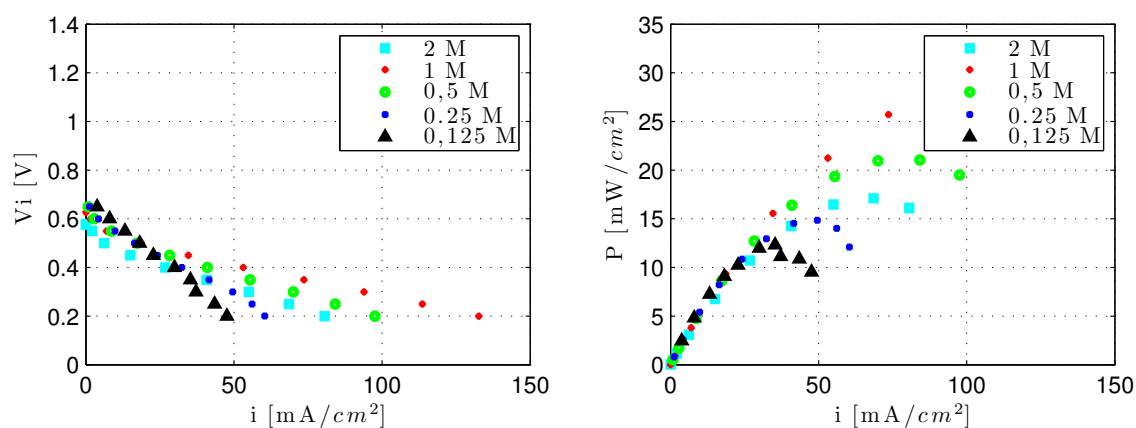


Figura A.2: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 80°C.

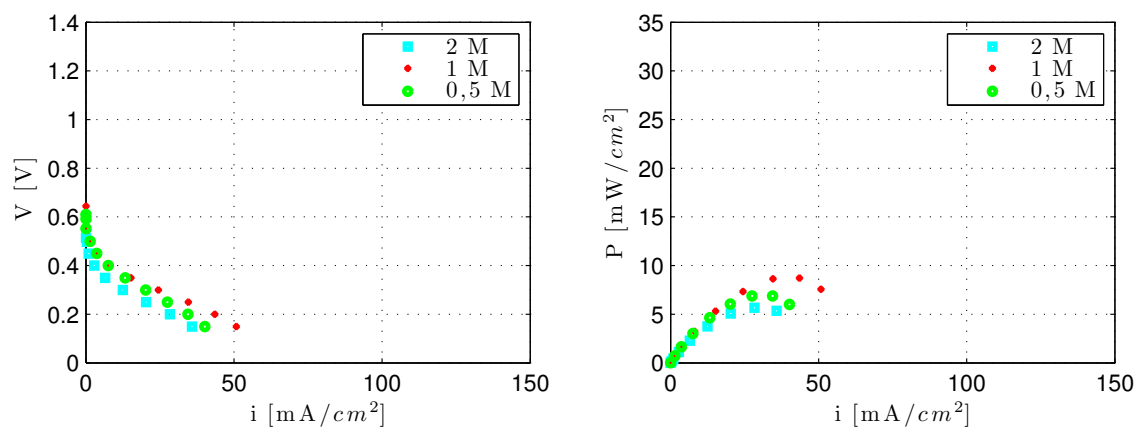


Figura A.3: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 60°C.

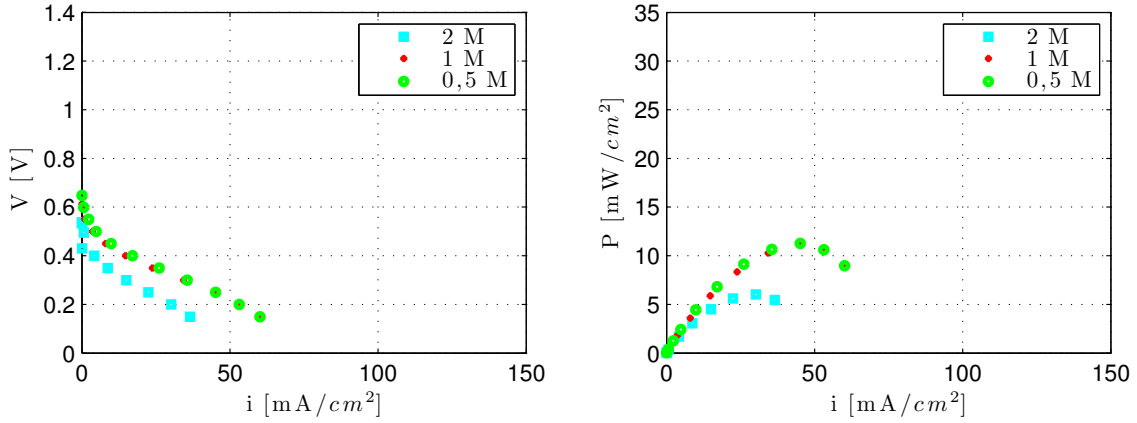


Figura A.4: Influencia de la concentración representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 80°C.

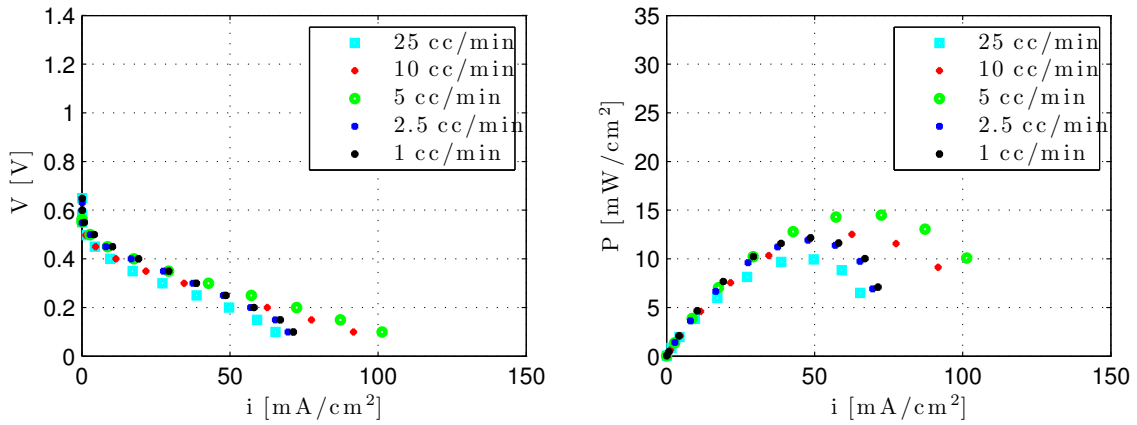


Figura A.5: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 60°C.

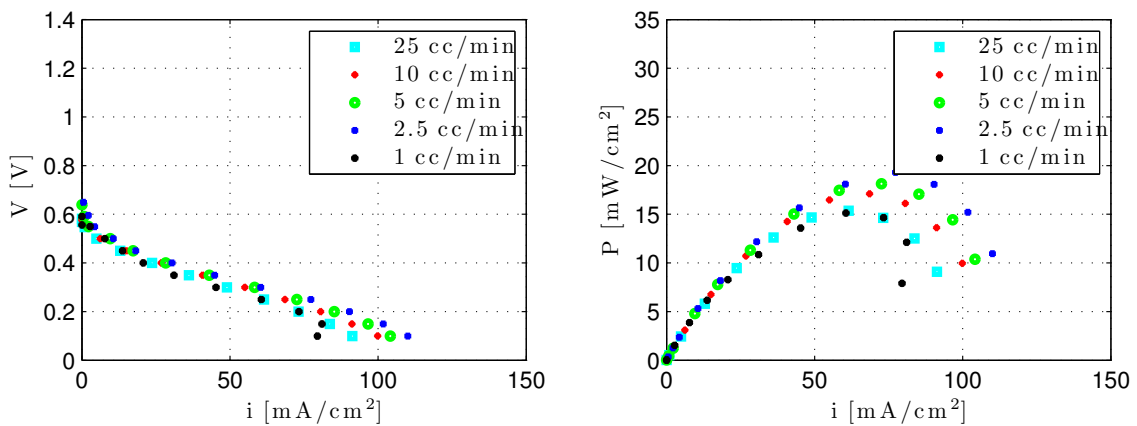


Figura A.6: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 80°C.

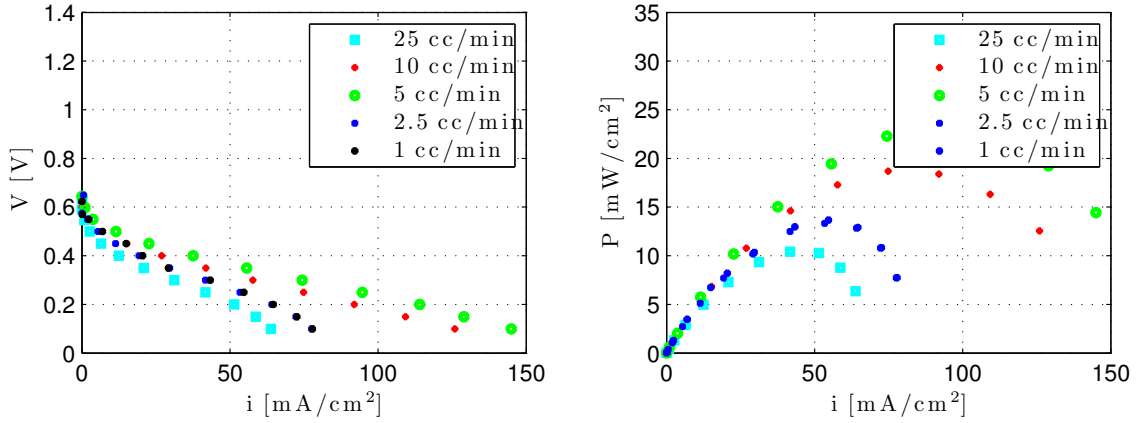


Figura A.7: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 60°C.

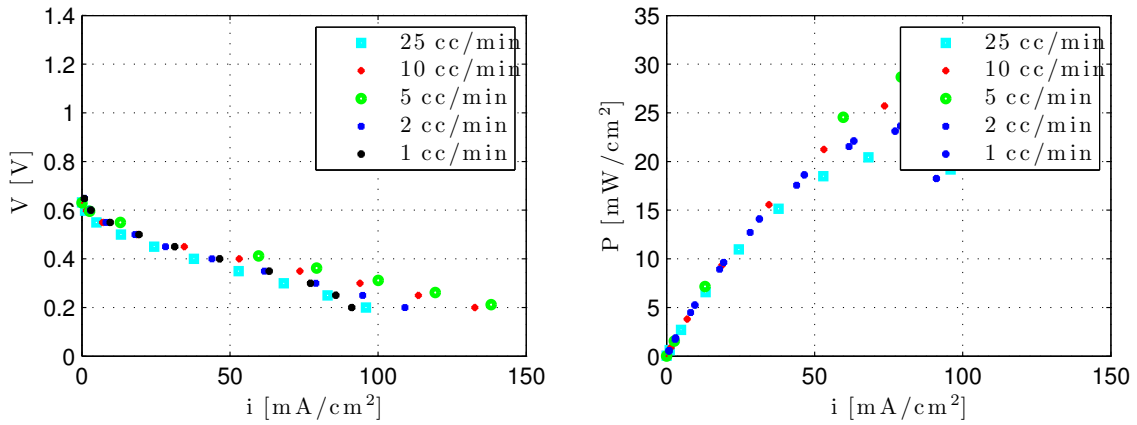


Figura A.8: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 80°C.

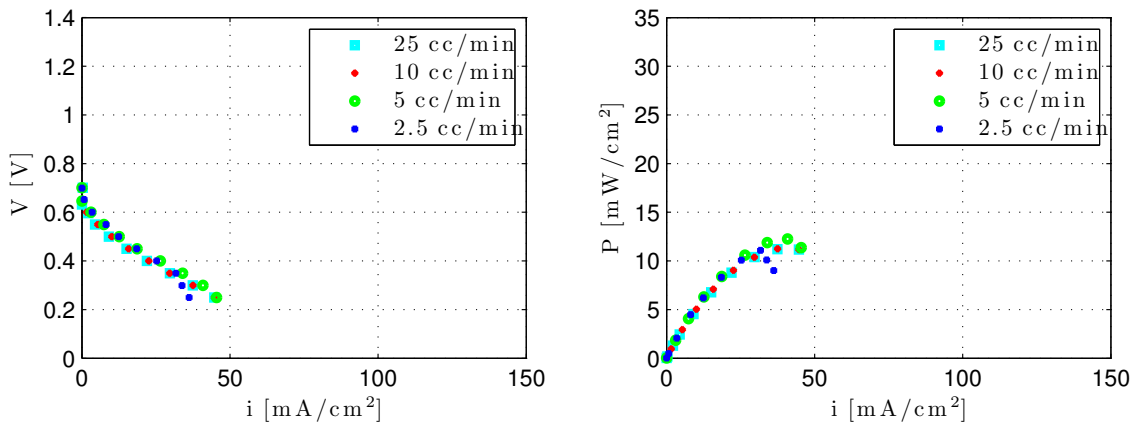


Figura A.9: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 60°C.

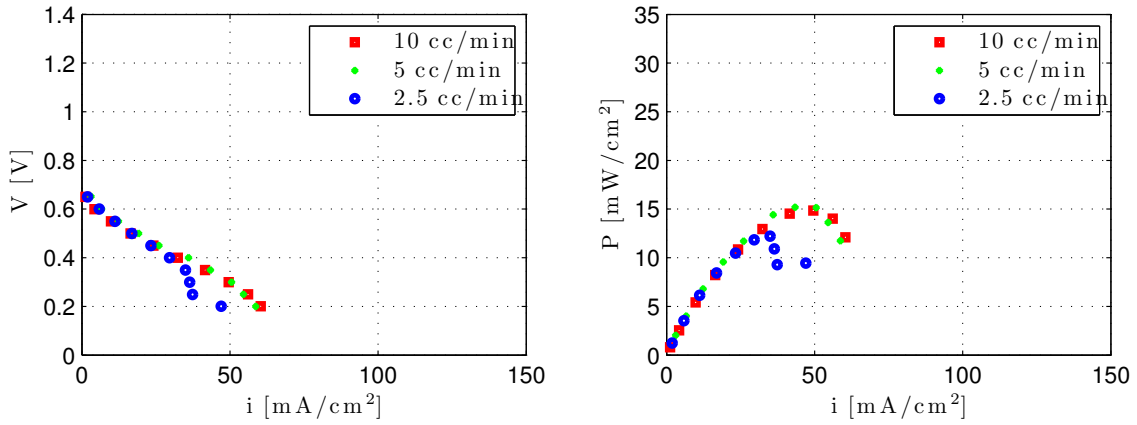


Figura A.10: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 80°C.

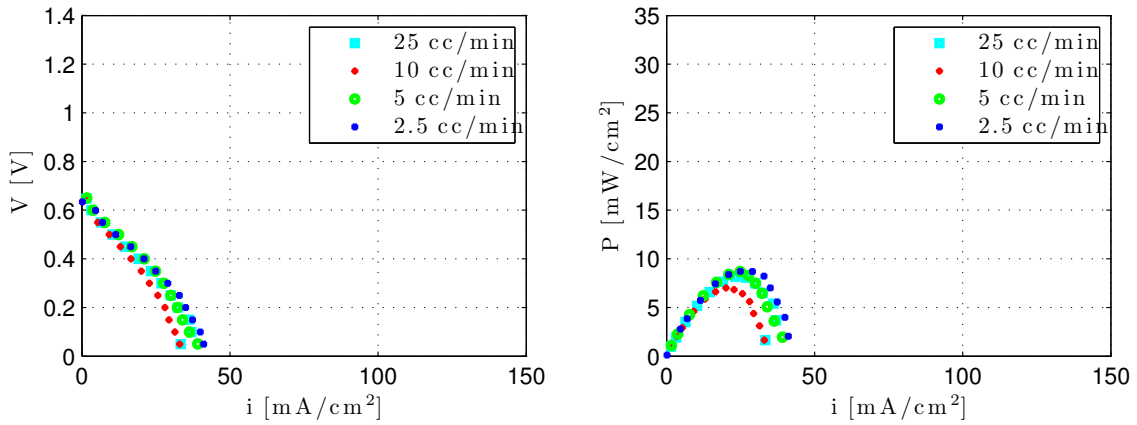


Figura A.11: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,125M y 60°C.

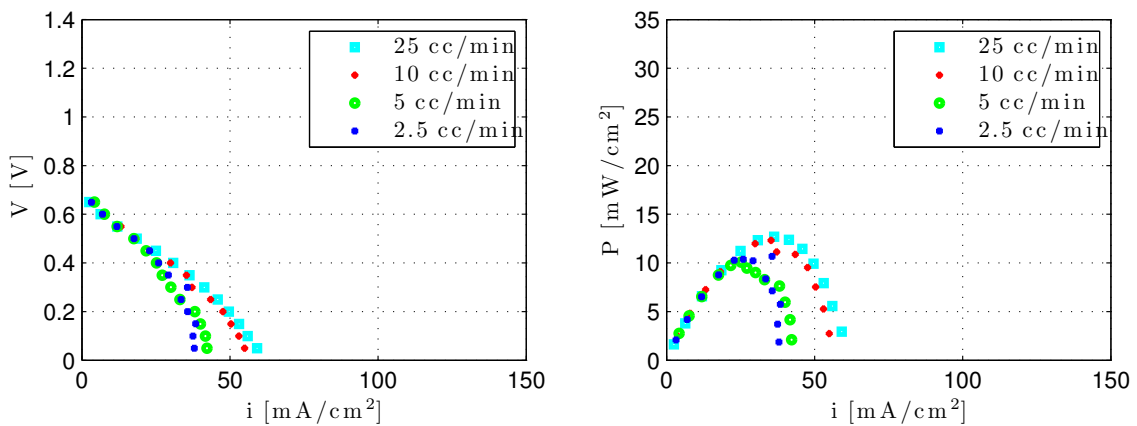


Figura A.12: Influencia de variación del caudal de combustible representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,125M y 80°C.

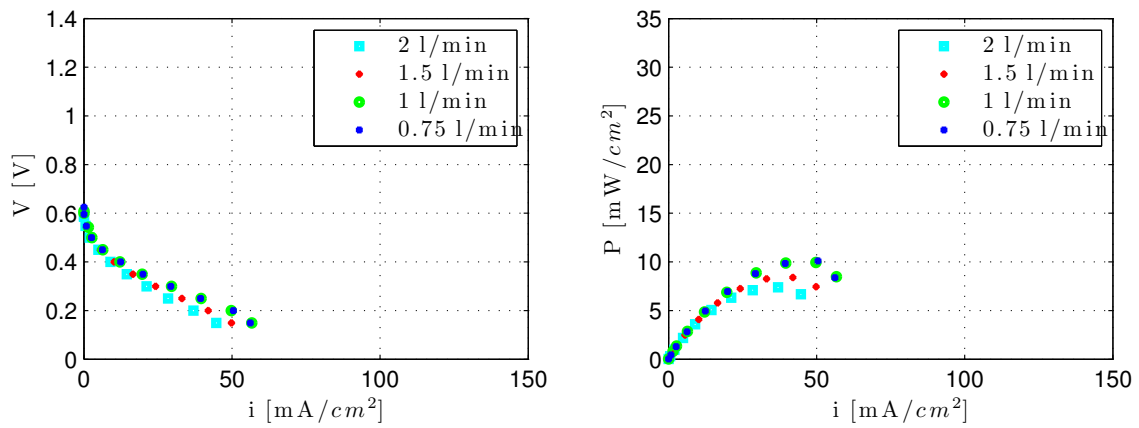


Figura A.13: Influencia de la humedad relativa representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 60% de humedad relativa, 10cc/min y 1M.

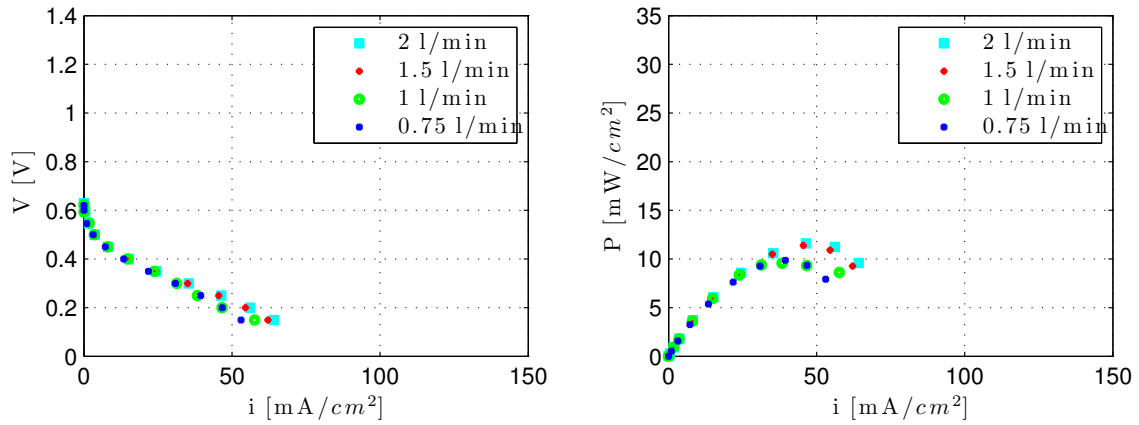


Figura A.14: Influencia de la humedad relativa representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 85% de humedad relativa, 10cc/min y 1M.

B. Ensayos utilizados para la comparativa

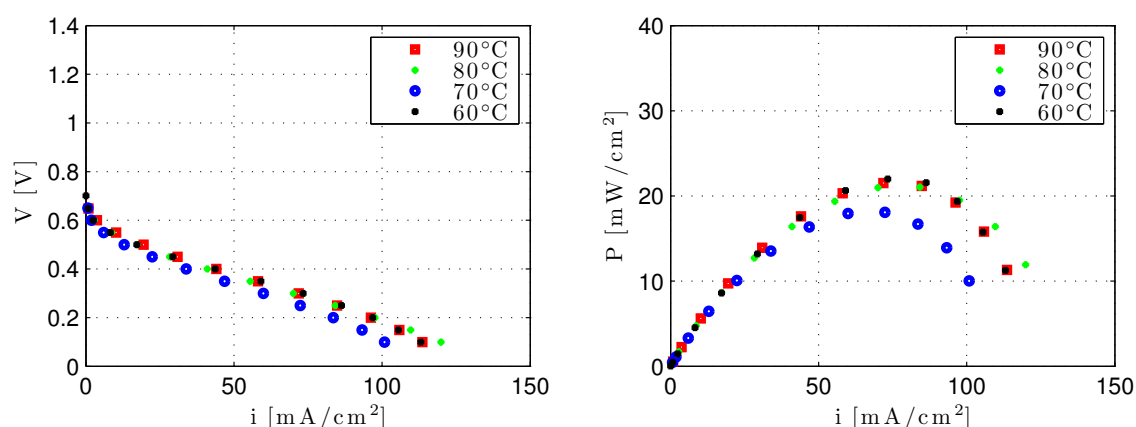


Figura B.1: Influencia de la temperatura en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 0,5M.

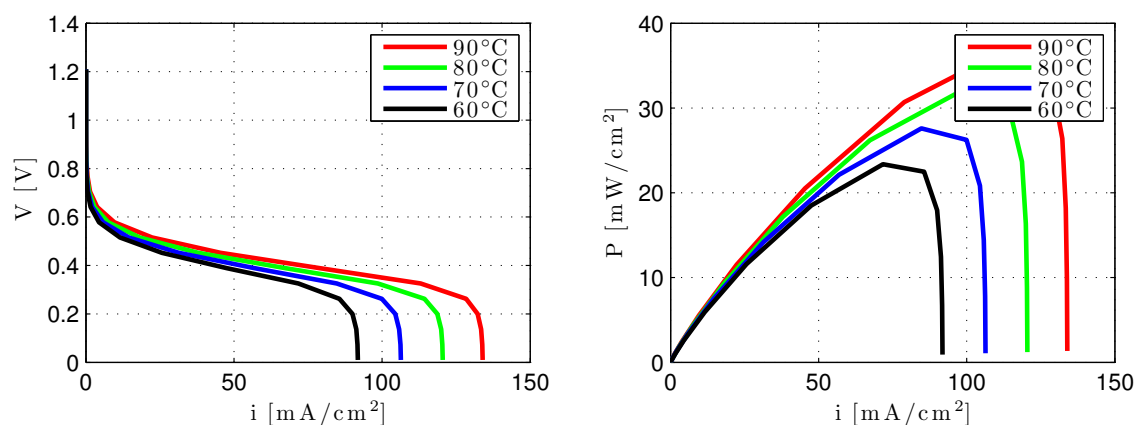


Figura B.2: Influencia de la temperatura del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 0,5M.

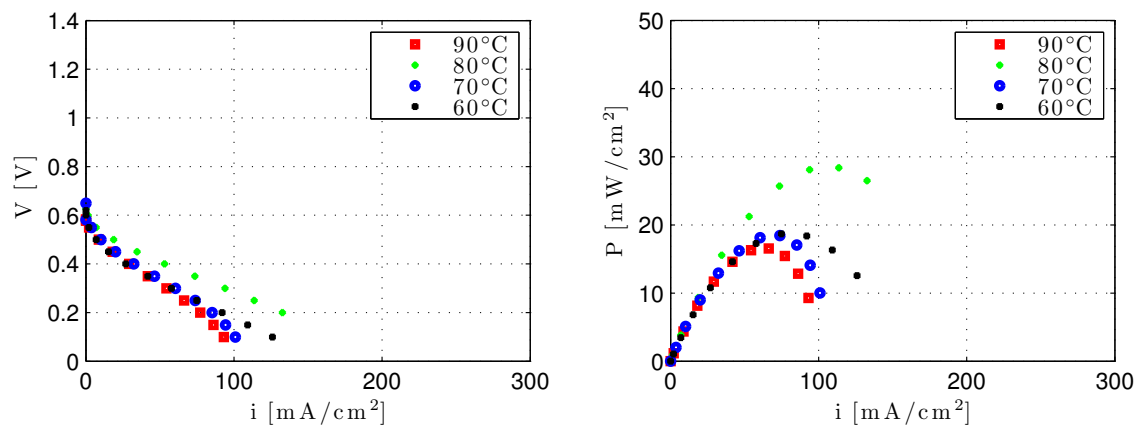


Figura B.3: Influencia de la temperatura en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 1M.

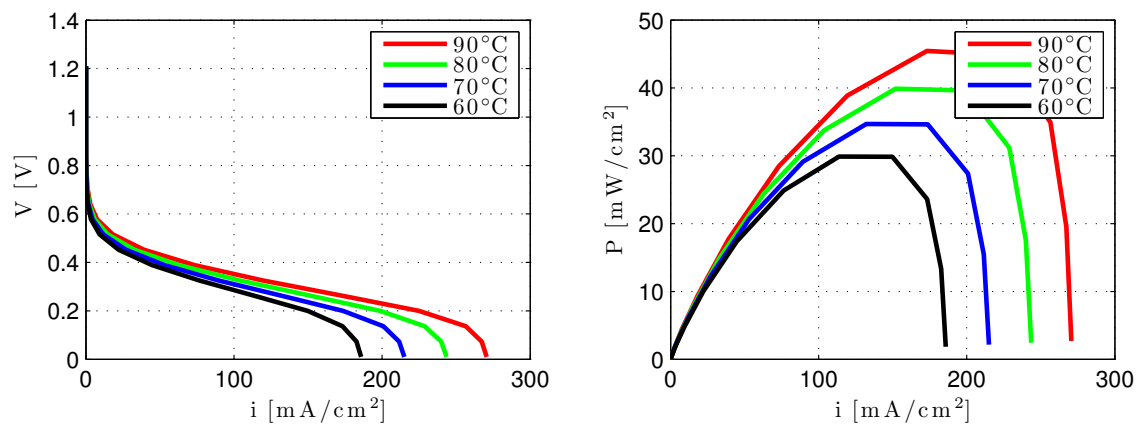


Figura B.4: Influencia de la temperatura del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 1M.

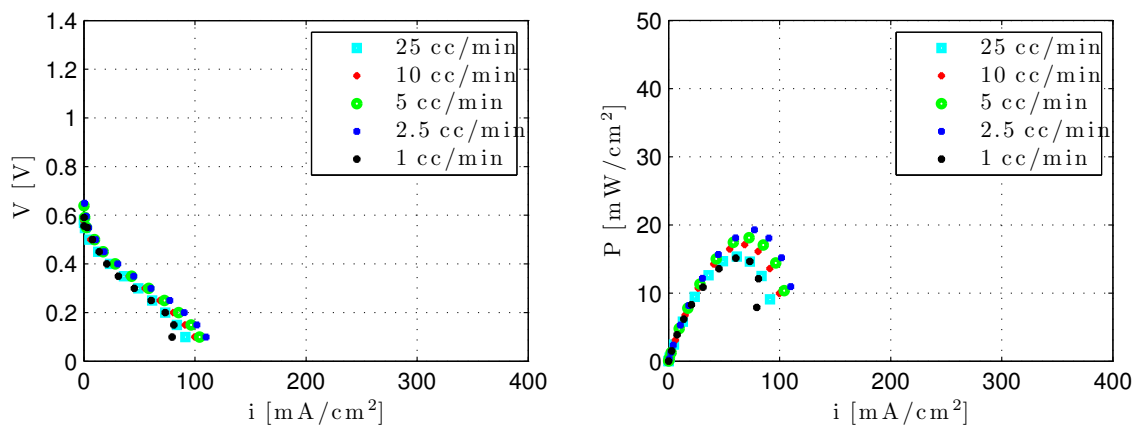


Figura B.5: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 80°C.

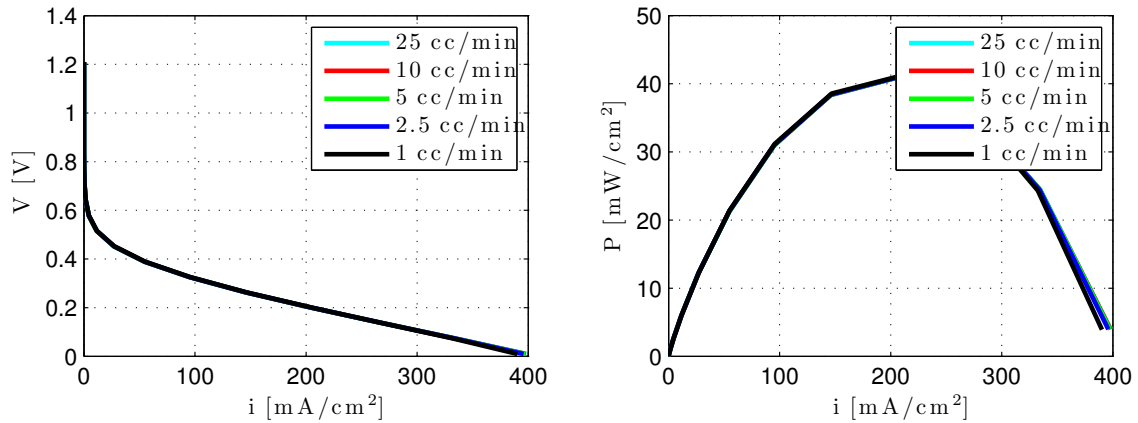


Figura B.6: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 80°C.

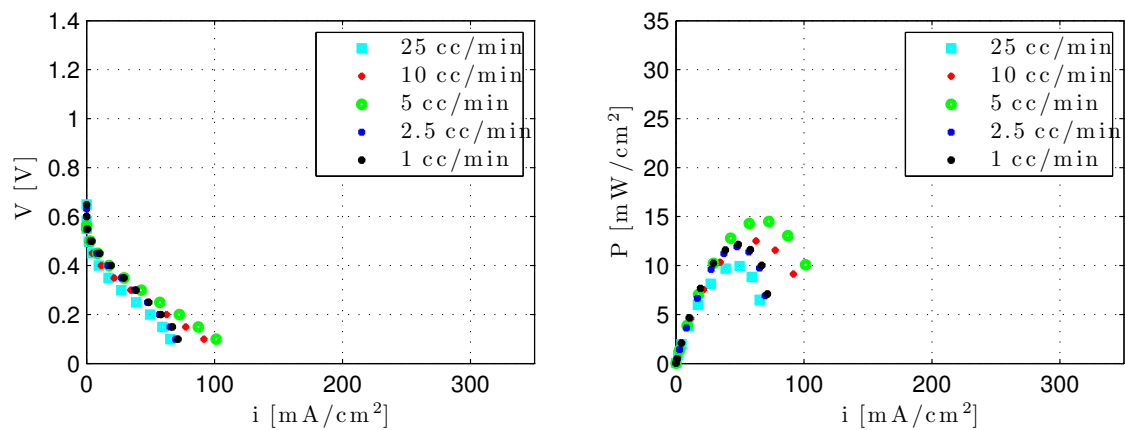


Figura B.7: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 60°C.

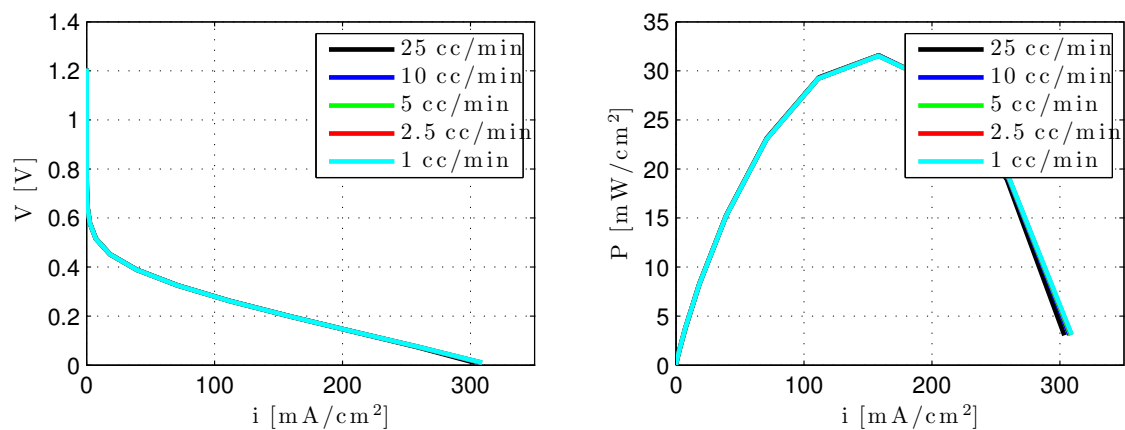


Figura B.8: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 2M y 60°C.

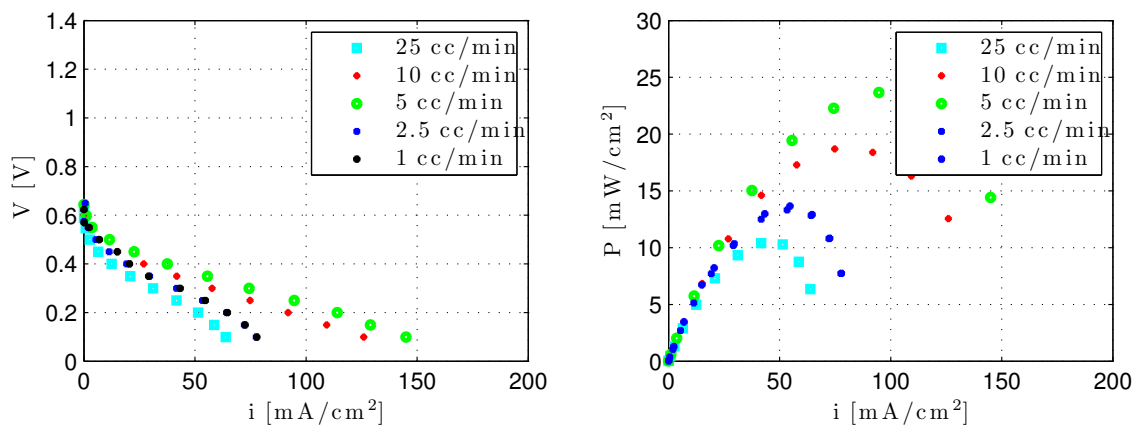


Figura B.9: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 60°C.

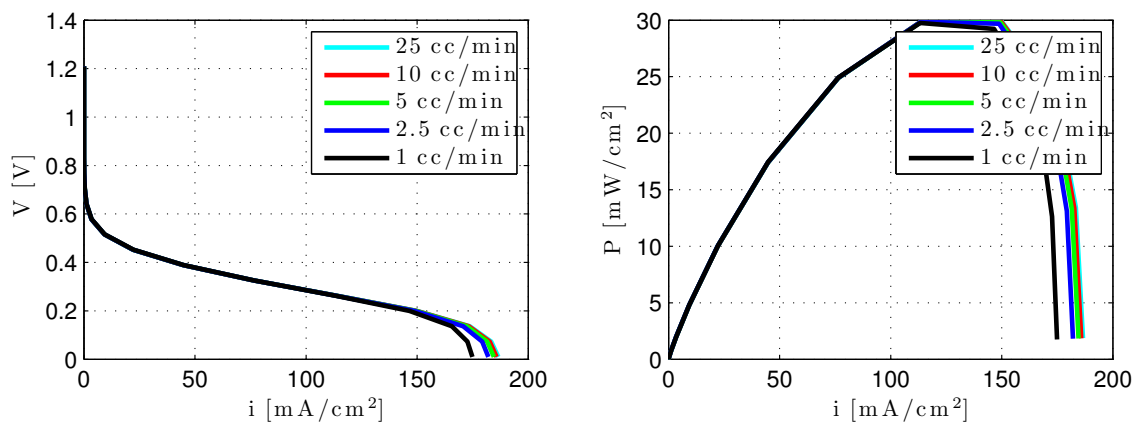


Figura B.10: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 1M y 60°C.

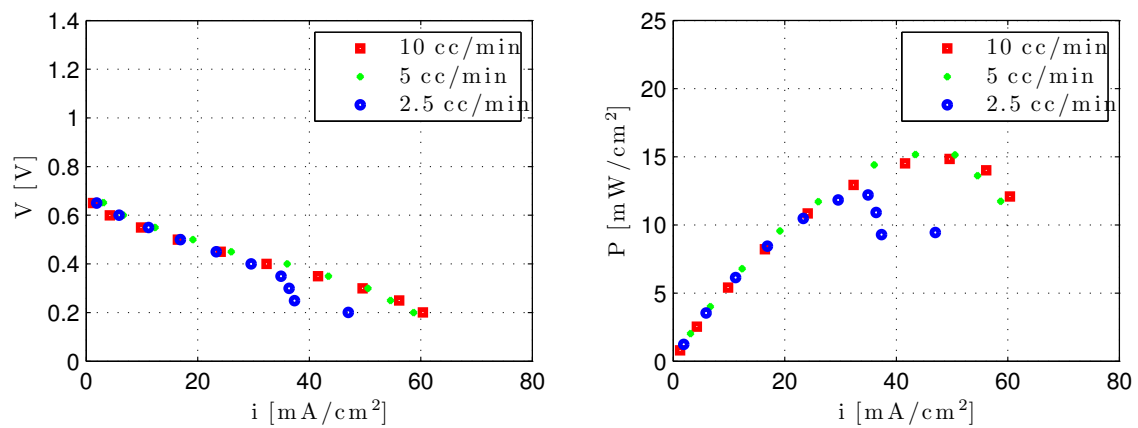


Figura B.11: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 80°C.

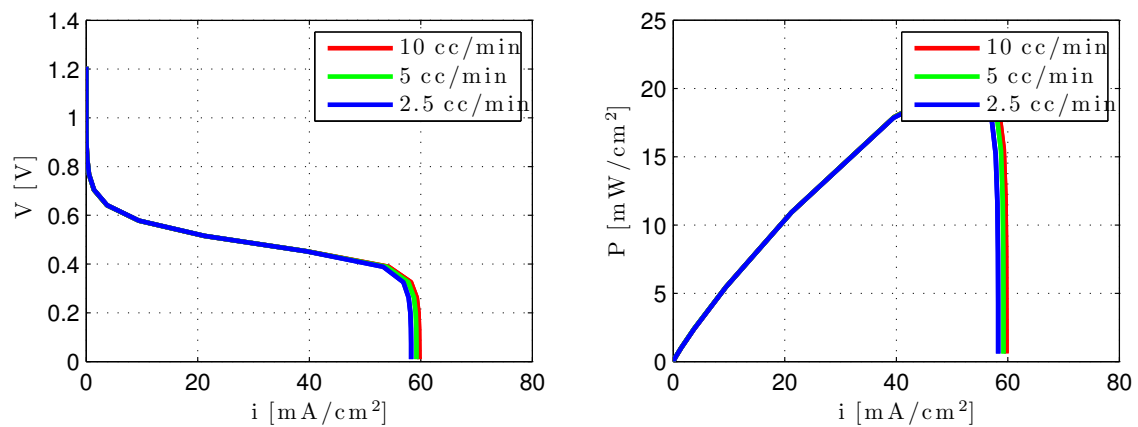


Figura B.12: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 80°C.

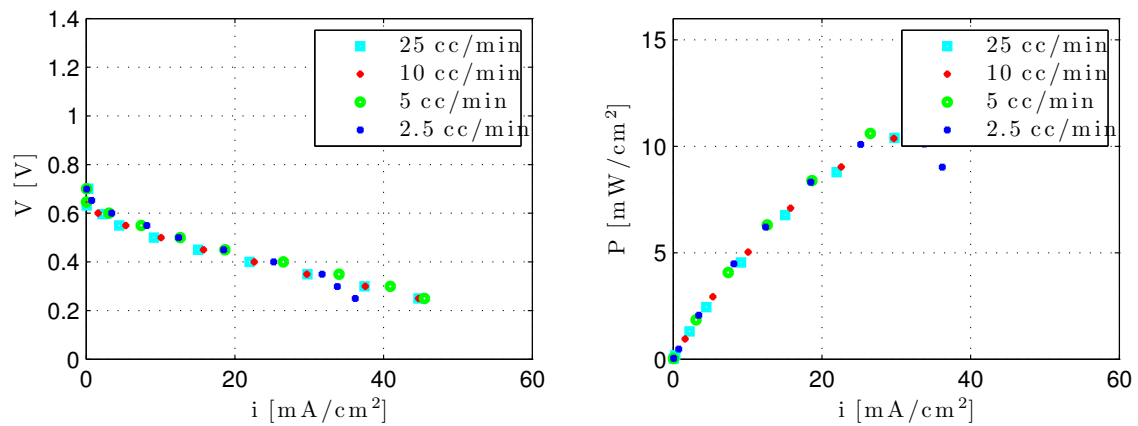


Figura B.13: Influencia de la variación del caudal de combustible en los experimentos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 60°C.

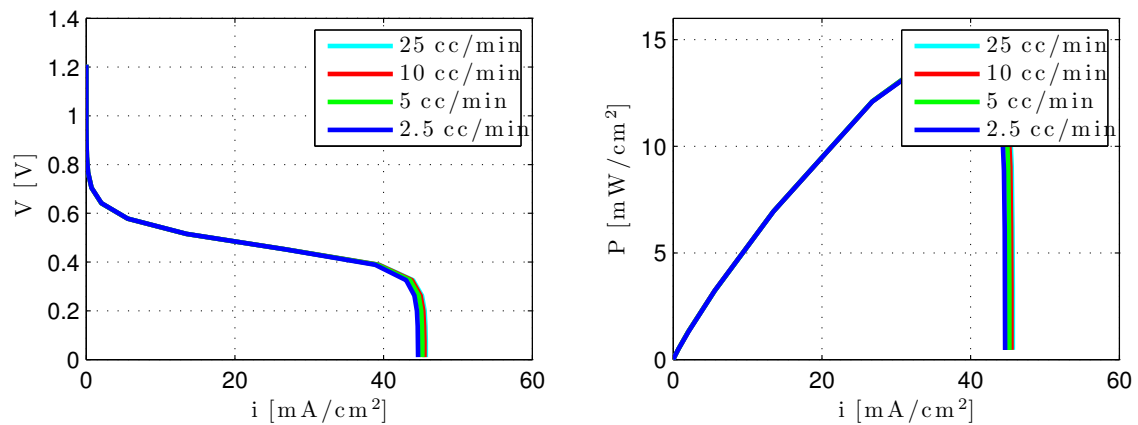


Figura B.14: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,25M y 60°C.

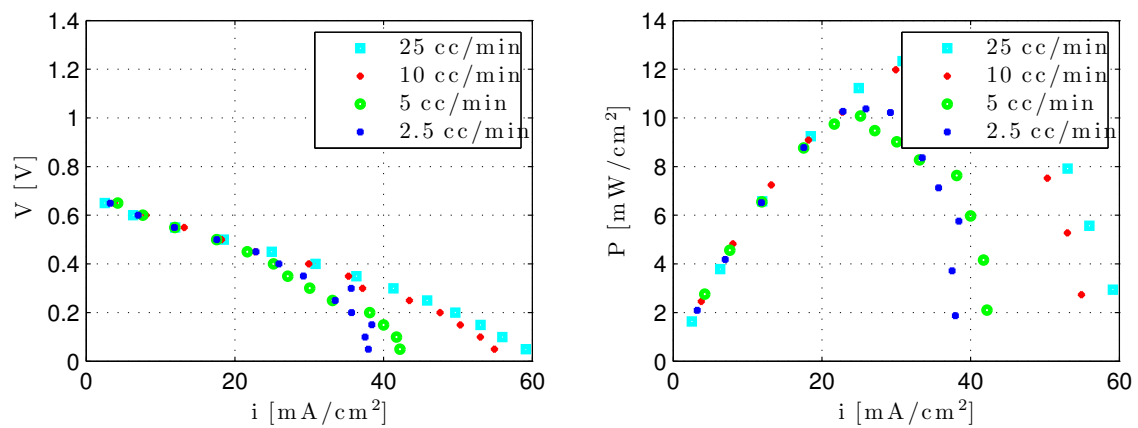


Figura B.15: Influencia de la variación del caudal de combustible en los ensayos representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,125M y 80°C.

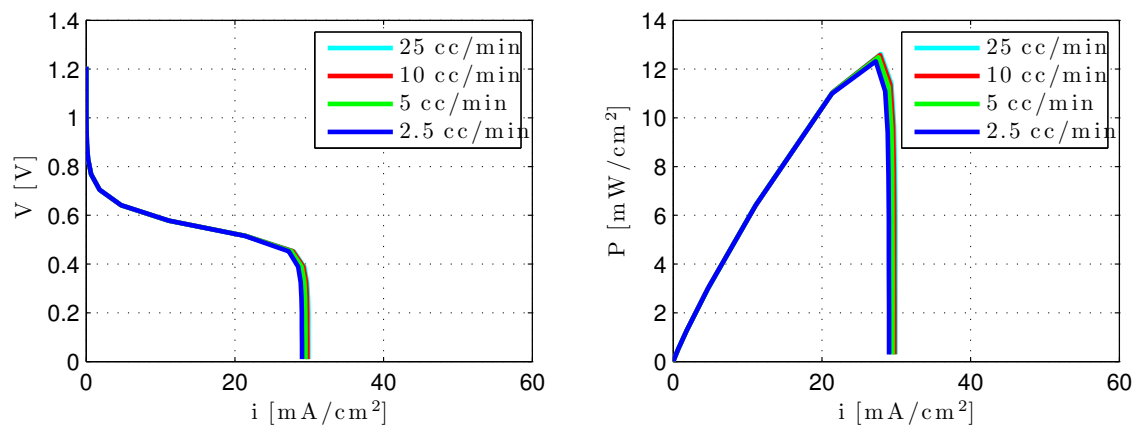


Figura B.16: Influencia de la variación del caudal de combustible del modelo 1D+1D simplificado representado mediante la curva de polarización y de potencia operando a 0,125M y 80°C.

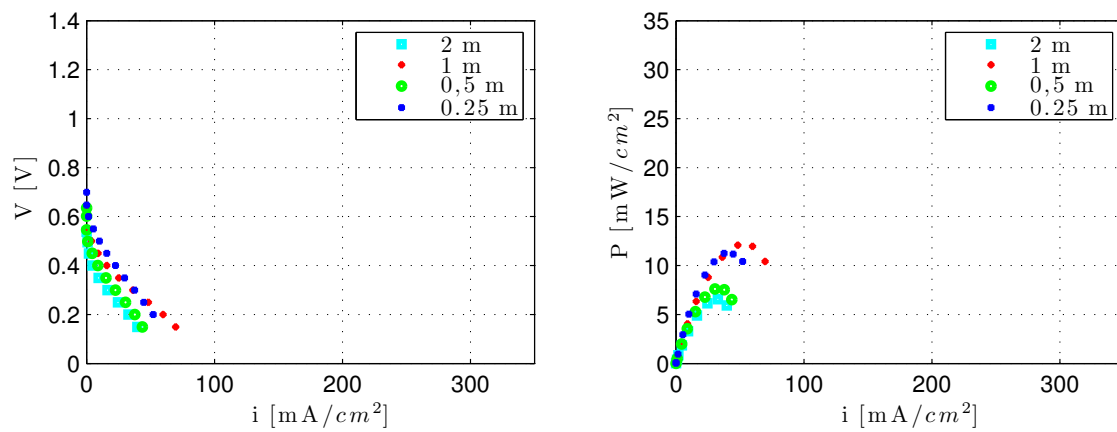


Figura B.17: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 60°C.

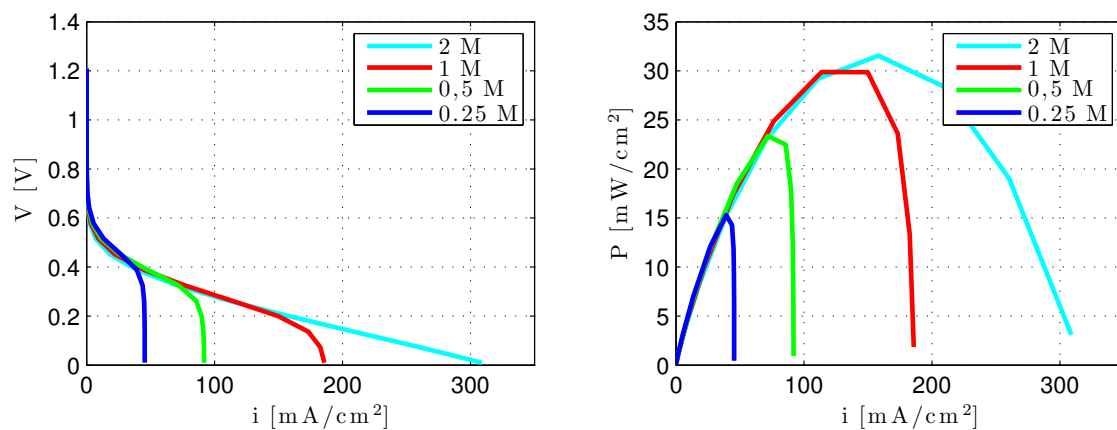


Figura B.18: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 10cc/min y 60°C.

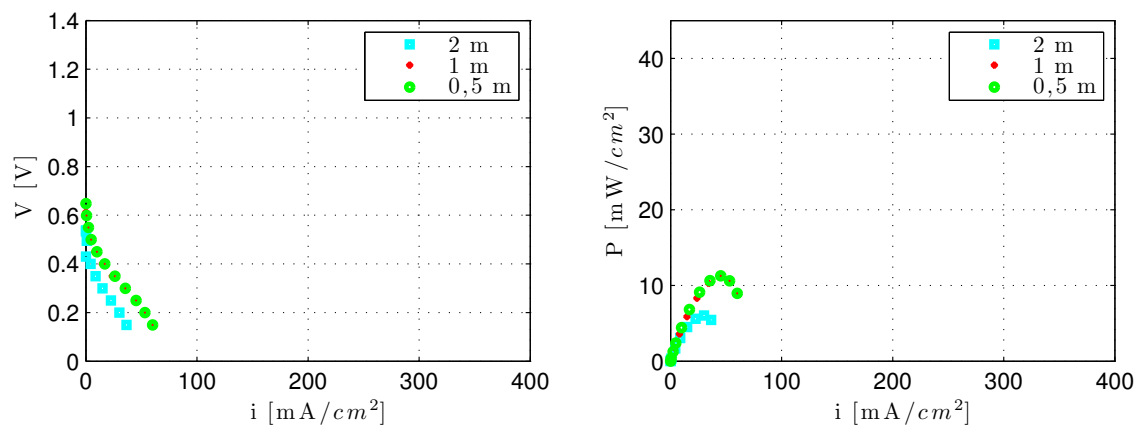


Figura B.19: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 80°C.

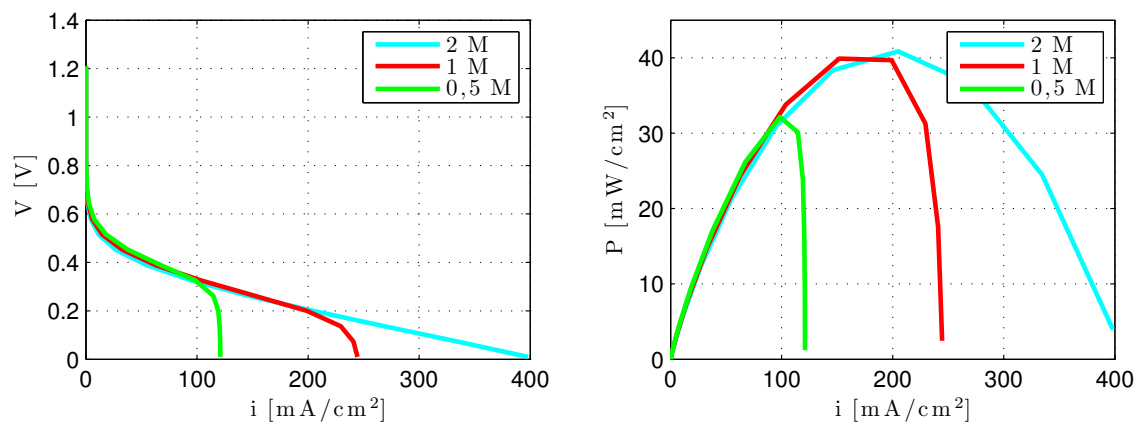


Figura B.20: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 80°C.

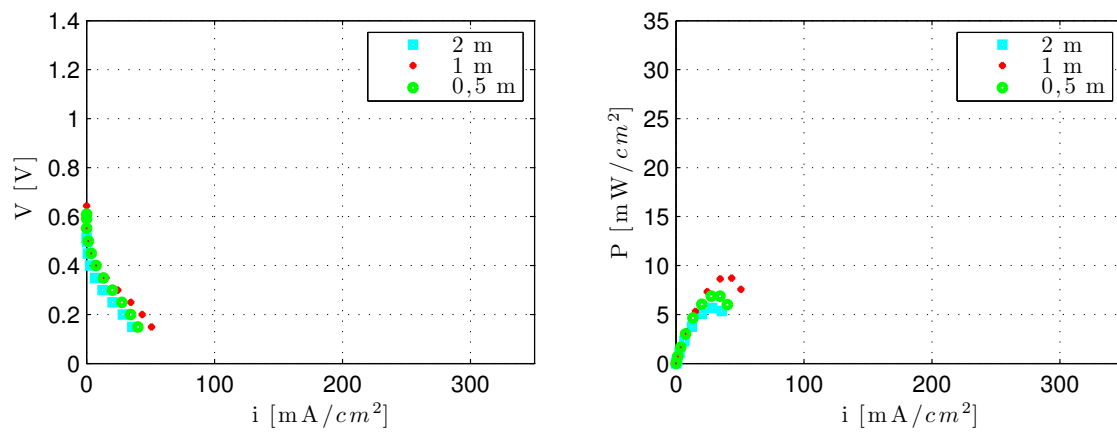


Figura B.21: Influencia de la concentración en los experimentos representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 60°C.

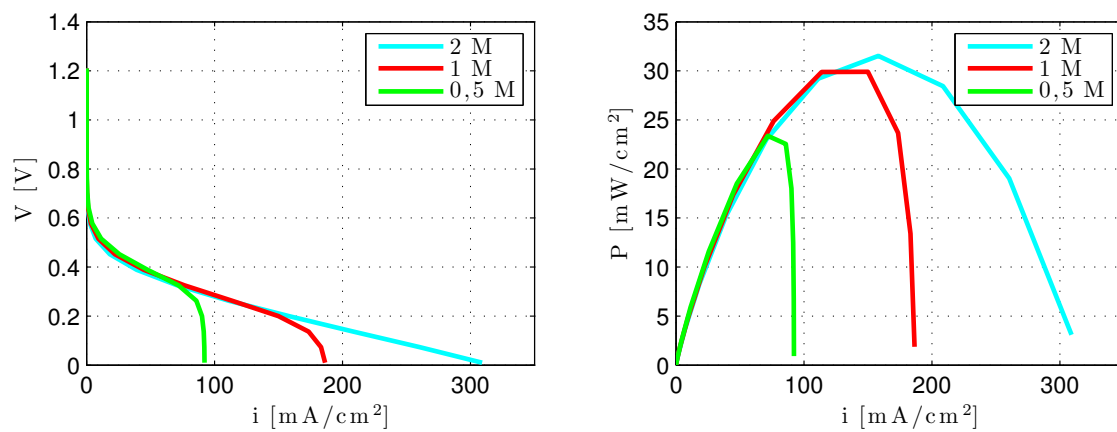


Figura B.22: Influencia de la concentración del modelo 1D+1D simplificado representada mediante la curva de polarización y de potencia operando a 20cc/min y 60°C.

Bibliografía

- [1] F.Barreras, A.Lozano.(2012) Hidrógeno. Pilas de combustible de tipo PEM. LITEC,CSIC. Universidad de Zaragoza.
<http://www.energia2012.es/sites/default/files/Hidr%C3%B3geno.%20Pilas%20de%20combustible%20de%20tipo%20PEM.pdf>
- [2] Mayandía Aguirre, A. (2009). Descripción y modelado de una pila de combustible de membrana de intercambio protónico. Proyecto de fin de carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [3] Gustavo Alfonso Sousa Ramírez. (2009). Metanol y Etanol. Energía y Ambiente. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [4] Yuan, X. Z., Song, C., Wang, H., & Zhang, J. (2010). Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells. *Fundamentals and Applications* Springer-Verlag, London.
- [5] Documentación técnica de la instalación experimental disponible en el laboratorio del Departamento de Ingeniería Térmica y Fluidos. www.scribner.com
- [6] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. (1991) Polymer electrolyte fuel cell model. *Journal of the Electrochemical Society*, 138(8):2334-2342.
- [7] Lavorante, M. J., Scalise, B., López, C., Sanguinetti, A., Franco, J., & Fasoli, H. J. Estudio sobre la hidratación de membranas de Nafion® 117 a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.
- [8] Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., & McBreen, J. (1995). Role of structural and electronic properties of Pt and Pt alloys on electrocatalysis of oxygen reduction An in situ XANES and EXAFS investigation. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(5), 1409-1422.

- [9] Pérez Gallego, P. (2013). Caracterización experimental de una pila de combustible con metanol directo. Proyecto de fin de carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [10] Liu, J. G., Zhao, T. S., Chen, R., & Wong, C. W. (2005). The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC. *Electrochemistry Communications*, 7(3), 288-294.
- [11] Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). *Fuel cell systems explained* (Vol. 2). New York: Wiley.
- [12] Vera, M. (2007). A single-phase model for liquid-feed DMFCs with non-Tafel kinetics. *Journal of power sources*, 171(2), 763-777.
- [13] Moscoso Lembcke, L.G.(2014). Modelización 1+1D de una pila de combustible tipo DMFC. Proyecto de fin de carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [14] García-Salaberri, P. A., Vera, M., & Zaera, R. (2011). Nonlinear orthotropic model of the inhomogeneous assembly compression of PEM fuel cell gas diffusion layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(18), 11856-11870.
- [15] García-Salaberri, P. A., Vera, M., & Iglesias, I. (2014). Modeling of the anode of a liquid-feed DMFC: Inhomogeneous compression effects and two-phase transport phenomena. *Journal of Power Sources*, 246, 239-252.
- [16] Song, S., Zhou, W., Liang, Z., Cai, R., Sun, G., Xin, Q.& Tsiakaras, P. (2005). The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs. *Applied catalysis B: Environmental*, 55(1), 65-72.
- [17] R.O'Hayre, S.W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz. (2005). *Fuel Cell Fundamentals*, John Wiley and sons, Inc.
- [18] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/l28186_es.htm

Imágenes

[19] <http://www.dtienergy.com/Resources/works>

[20] <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/quimica-de-los-materiales/Material-de-clase/tema-5.-cinetica-quimica-termodinamica-y-equilibrio-i>

[21] http://img.directindustry.com/images_di/photo-g/silicone-gaskets-pem-fuel-cells-22780-2693955.jpg